

N° D'ORDRE :

3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

en vue de l'obtention du titre

DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. Jean PIEN

Ingénieur Chimiste I. C. R.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etudes Chimiques et Agronomiques sur la Cyanamide Calcique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Etude de la Détermination Electrométrique

de la Concentration en ions Hydrogène

Soutenues le

1928

MM. CHAUVENET, *Président.*

BOUYGUES

MEYER

HÉDIARD

WARCOLLIER

Examinateurs.

Librairie Scientifique

ALBERT BLANCHARD

3 et 3 bis, Place de la Sorbonne

PARIS

1928

Etudes Chimiques et Agronomiques
sur la Cyanamide Calcique

*La Faculté n'entend donner aucune appro-
bation ni improbation aux opinions émises dans
les thèses; ces opinions doivent être consi-
dérées comme propres à leurs auteurs.*

D'ORDRE :

3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

en vue de l'obtention du titre

DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. Jean PIEN

Ingénieur Chimiste I. O. R.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etudes Chimiques et Agronomiques sur la Cyanamide Calcique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Etude de la Détermination Electrométrique
de la Concentration en ions Hydrogène**

Soutenues le

1928

MM. CHAUVENET, *Président.*

BOUYGUES

MEYER

HÉDIARD

WARCOLLIER

Examineurs.

Librairie Scientifique

ALBERT BLANCHARD

3 et 3 bis, Place de la Sorbonne

PARIS

1928

UNIVERSITÉ DE CAEN

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN :

MM. BLANC (*, I. ☉).

ASSESSEUR :

BIGOT (*, I. ☉), Correspondant de l'Institut.

PROFESSEURS HONORAIRES :

LOUISE (*, I. ☉, O. ☼).

MAURAIN (*, I. ☉), Professeur à l'Université de Paris.

RIQUIER (*, I. ☉).

PROFESSEURS :

BIGOT (*, I. ☉) (Géologie et Paléontologie), correspondant de l'Institut.

ZORETTI (I. ☉), Mécanique.

BLANC (*, I. ☉), Physique et Minéralogie.

MERCIER (*, I. ☉), Zoologie et Physiologie animale.

VIGUIER (A. ☉), Botanique.

CHAUVENET (I. ☉), Chimie.

JANET (A. ☉), Calcul différentiel et intégral.

AUDIGÉ (*, I. ☉, ☼), Zoologie.

MAITRES DE CONFÉRENCES :

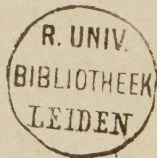
BOUYGUES (I. ☉, O. ☼), Botanique.

DUBOIS, Physique.

MEYER, Chimie.

SECRÉTAIRE :

ADDE (I. ☉).



ETUDES

Chimiques et Agronomiques

SUR LA

CYANAMIDE CALCIQUE

PLAN :

INTRODUCTION. — *Aperçu historique. Objet de ce travail.*

PREMIÈRE PARTIE. — *Généralités.*

DEUXIÈME PARTIE. — *Etudes chimiques sur la cyanamide calcique et ses dérivés.*

TROISIÈME PARTIE. — *Etudes agronomiques sur la cyanamide et sur les engrais dérivés de la cyanamide.*

QUATRIÈME PARTIE. — *Action de la cyanamide calcique sur la réaction du sol.*

INTRODUCTION

I. — *Aperçu historique des travaux sur la cyanamide calcique.*

Les premiers travaux sur la cyanamide calcique remontent à une vingtaine d'années.

La fabrication industrielle de ce nouvel engrais ne commença, en effet, à se développer d'une façon importante que vers 1907-1908.

Dès l'origine, l'extension de la cyanamide calcique se heurta à de sérieux obstacles : les cultivateurs hésitaient à l'employer à cause des difficultés d'épandage ; en outre, de nombreuses irrégularités (voire même des insuccès) étaient constatées dans son action.

C'est de cette époque que date l'important travail d'Im-mendorff, attribuant certains des insuccès observés dans l'emploi de la cyanamide à la formation dans le sol, d'une quantité trop forte de dicyandiamide, que l'auteur considère comme toxique vis-à-vis des végétaux.

Certains auteurs exprimaient cependant une opinion diamétralement opposée, conseillant même l'usage de la dicyandiamide comme engrais.

En 1910, M. Brioux trancha la question par une série d'essais culturaux qui ne laissèrent aucun doute sur la nocivité de cette substance. Cet auteur précisa également les conditions favorables à la formation de dicyandiamide dans la cyanamide et notamment au cours de la conservation de l'en-

grais (Il mit au point des méthodes de dosage de la cyanamide et de la dicyandiamide, tirées du procédé Caro).

Les choses en restèrent là pendant quelques années. Et, à part quelques travaux d'intérêt secondaire, il faut attendre la fin de la guerre pour voir apparaître de nouvelles recherches sur la cyanamide.

Une remarque s'impose : presque tous les travaux, depuis huit ou dix ans, ne concernent que la mise au point des méthodes d'analyse de la cyanamide et de ses dérivés. Les importants travaux de M. Cochet ont fait faire un grand pas à cette délicate question. Néanmoins, certaines méthodes proposées par cet auteur ne sont pas exemptes d'imperfections. De nombreux points de technique, en particulier, restaient à préciser ou à modifier.

Au cours de cette même période d'après-guerre, les recherches agronomiques sur la cyanamide sont très rares ; elles n'intéressent que des points de détail d'importance secondaire. Les grands problèmes que soulève l'emploi agricole de la cyanamide n'ont pas été étudiés.

II. — *Objet de ce travail.*

Deux idées principales nous ont guidé au cours de ce travail :

1° Entreprendre l'étude systématique des méthodes analytiques proposées pour en vérifier l'exactitude et, le cas échéant, en améliorer le rendement. Certaines des méthodes proposées, en effet, ne donnaient qu'une approximation très grossière dans le dosage de telle ou telle substance dérivée de la cyanamide.

Nous avons essayé de modifier les techniques (sans tou-

cher aux principes) dans le but d'obtenir des méthodes plus sûres.

2° Entreprendre une série d'études tout à fait nouvelles concernant les propriétés agrologiques de la cyanamide et de ses dérivés. En particulier : pouvoir absorbant du sol vis-à-vis des dérivés de la cyanamide, nitrification des engrais uréiques dans le sol, valeur fertilisante de la cyanamide et de ses dérivés, action de la cyanamide sur la réaction du sol.

L'intérêt pratique de ces problèmes n'est pas à démontrer.

Les recherches que nous avons amorcées sur ces diverses questions pourront servir de base à des travaux plus étendus et plus approfondis. Dès à présent nous pensons que nos résultats seront de nature à fixer les idées dans un certain nombre de domaines encore inexplorés.

*
**

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de la Station agronomique de la Seine-Inférieure, sous la direction de M. Brioux. Nous prions M. Brioux qui a suivi nos recherches avec intérêt en nous aidant de ses conseils, d'agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Généralités

PLAN :

- I. — LA CYANAMIDE EN GÉNÉRAL.
- II. — LA CYANAMIDE COMME ENGRAIS.
- III. — LES ENGRAIS URÉIQUES DÉRIVÉS DE LA CYANAMIDE. —
MÉLANGES A BASE DE CYANAMIDE.
- IV. — RÉSUMÉ.

Cette première partie, entièrement bibliographique, n'a d'autre but que de situer nettement la question de la cyanamide en tant qu'engrais, de ses altérations, de ses dérivés. Elle montrera la grande diversité et la complexité de ces divers produits. Elle montrera également la nécessité de posséder des méthodes analytiques très sûres qui permettront ultérieurement d'en faire l'étude agronomique.

Bien que cette première partie ne contienne aucune recherche personnelle, signalons que les analyses qui y sont relatées ont été effectuées par nous, en suivant les techniques que nous avons mises au point dans la deuxième partie de ce travail.

PREMIERE PARTIE

Généralités

I. — LA CYANAMIDE EN GÉNÉRAL

1) PRINCIPE DE LA FABRICATION.

La cyanamide calcique, ou chaux azotée, est un engrais spécial obtenu par fixation de l'azote pur, extrait de l'air, sur du carbure de calcium réduit en poudre et chauffé au rouge.

Il suffit d'amorcer la réaction en un point. Il est intéressant de noter que l'azote n'est pas fixé par le carbure *pur*, même à 1.200°, alors que le carbure industriel fixe l'azote à 800°. Cette différence est attribuée à l'action catalysante de certaines impuretés (CaF^2 , CaCl^2 ...).

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de masses à cassure cristalline, noirâtres, que l'on pulvérise à l'usine même. La coloration particulière de la masse est due à l'élimination de carbone graphitique qui se produit au cours de la fabrication; on a, en effet :



Il faut noter, d'ailleurs, qu'il y a une autre cause d'élimination de carbone au cours de la fabrication de la cyanamide : la dissociation du carbure de calcium, à la tempéra-

ture où l'on travaille. De sorte que la proportion de carbone est toujours beaucoup plus forte que celle indiquée par la réaction ci-dessus.

2) COMPOSITION.

La cyanamide calcique *pure*, contiendrait théoriquement 35 % d'azote. Le produit *industriel* obtenu, contient :

- de 16 à 21 % d'azote, correspondant à 45-60 % de CN^2Ca pure.
- de 20 à 30 % de chaux libre.
- de 8 à 14 % de carbone libre.
- de 4 à 6 % de silice et de silicates.
- de 3 à 5 % de carbure de calcium non attaqué.
- un peu de dicyanamide (dimère de la cyanamide ou dicyan-diamide).
- de 1 à 3 % d'oxyde de fer et d'alumine.
- de l'eau d'hydratation de la chaux.
- et des quantités peu importantes de produits azotés inter-médiaires (urée, guanylurée, etc...).

3) APERÇU HISTORIQUE. — PRODUCTION.

Bien avant la guerre, la cyanamide calcique était fabriquée comme engrais (procédés Franck, Caro). Cependant, cette industrie ne prospérait pas, parce que les cultivateurs hésitaient à employer la cyanamide (difficultés d'épandage, etc...). Toutefois, les usines utilisaient déjà la cyanamide pour en faire de l'ammoniaque.

En 1908, on comptait en Europe, onze grandes usines pouvant donner 170.000 tonnes. En réalité, la production était inférieure à 40.000 tonnes.

En 1913, la puissance totale des usines du monde entier, s'élève à 281.000 tonnes. La France donnait 7.500 tonnes (usine principale à Notre-Dame de Briançon). Mais les usines les plus puissantes se trouvaient en Norvège et à Knap-sac (près de Köln).

« Sous la pression de la guerre sous-marine, un programme de développement de cette industrie fut élaboré en France; il était en voie d'exécution au moment de l'armistice, et fut interrompu en grande partie dès cette époque.

« Il subsiste néanmoins de ce programme, deux groupes d'usines :

— Un premier groupe d'usines complètement terminées, dont l'ensemble représente une capacité de production annuelle de 100.000 tonnes de cyanamide.

— Un second groupe d'usines assez avancées dans leur installation pour mériter d'être achevées (1922), qui représenteraient une production voisine de 50.000 tonnes.

« L'industrie française de la cyanamide peut donc fixer aujourd'hui, 20.000 tonnes d'azote (au lieu de 2.400 tonnes) et pourrait atteindre après l'achèvement du deuxième groupe d'usines, près de 30.000 tonnes d'azote » (1).

4) EMPLOI DE LA CYANAMIDE.

La cyanamide calcique est susceptible de deux grandes applications :

a) *Fabrication de l'ammoniaque.* — Décomposition par

(1) Une partie de ce court aperçu historique, est empruntée au Rapport que M. Camille Matignon, professeur au Collège de France, a présenté en novembre 1922, à la Commission Interministérielle des Engrais (au nom de la Sous-Commission des Engrais Azotés).

l'eau alcaline sous pression à l'autoclave. Ce procédé, susceptible de donner de bons rendements, est tout à fait au point.

b) *Utilisation comme engrais.* — C'est ce dernier cas, que nous envisagerons dans la plus grande partie de notre étude. Cette application de la cyanamide est d'ailleurs, et de beaucoup, la plus importante.

II. — LA CYANAMIDE COMME ENGRAIS

Divers auteurs (Immendorff, Wagner, Brioux) ont étudié l'action de la cyanamide comme engrais.

P. Wagner (directeur de la Station agronomique de Darmstadt) considère la cyanamide comme équivalant à peu près le sulfate d'ammoniaque et le nitrate de soude.

D'autres expérimentateurs sont arrivés à des conclusions identiques.

Müntz et Nottin (*Bibliographie n° 1*) par leurs études sur la nitrification de la cyanamide, confirmèrent les résultats précédents.

1) TRANSFORMATION DE LA CYANAMIDE DANS LE SOL.

La cyanamide calcique, introduite dans le sol, donne rapidement naissance à de l'*ammoniaque* (1). (C'est pourquoi ses effets sont souvent comparables à ceux des sels ammoniacaux).

Cette transformation s'effectue en plusieurs stades :

(1) On ne trouve plus de cyanamide dans un sol, cinq à dix jours après l'y avoir introduite.

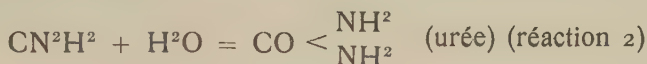
a) Sous l'influence de l'eau, la cyanamide calcique donne de la cyanamide libre :



Si la cyanamide libre restait soumise à l'action de l'humidité il y aurait bientôt formation de dicyandiamide (ou di-cyanamide, ou encore cyanoguanidine) par polymérisation :



b) Mais dans le sol, en présence des bactéries hydrolysantes, cette polymérisation n'a pas le temps de se produire ; et la cyanamide, fraîchement libérée, est rapidement transformée en urée :

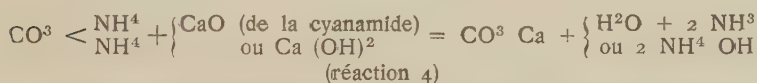


(Cette urée, on le sait, est un principe fertilisant très actif que l'on retrouve dans la décomposition des matières protéiques par l'organisme : urines, purins...).

c) L'urée, elle-même, ne subsistera pas longtemps dans le sol. Elle sera rapidement transformée en ammoniacque :

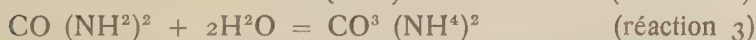
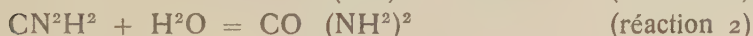
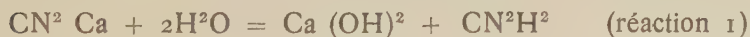


Et :



Cette ammoniacque est retenue par le pouvoir absorbant du sol et sera susceptible de nitrifier par la suite.

Si donc, on réunit et additionne toutes ces réactions, on obtient :



Réaction globale : $\text{CN}^2\text{Ca} + 5\text{H}^2\text{O} = \text{CO}^3\text{Ca} + 2\text{NH}^4\text{OH}$.

Conclusion. — Dans le sol, la cyanamide se transforme assez rapidement en ammoniacque, sous l'influence de l'eau (Elle joue donc, le même rôle que les engrais ammoniacaux).

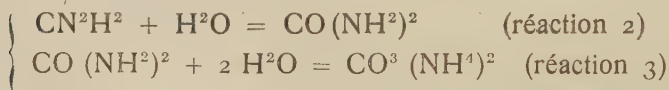
Remarque. — En toute rigueur, la réaction 2, devrait plutôt s'écrire :

$\text{CN}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CNO} \cdot \text{NH}^4$ cyanate d'ammoniaque, isomère de l'urée, dont la formation a été démontrée.

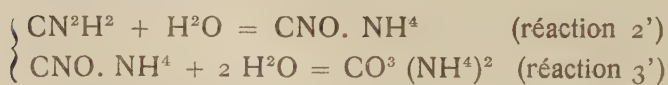
L'urée se formerait peu en milieu alcalin. En milieu acide, au contraire, on aurait beaucoup d'urée au cours de l'hydrolyse de la cyanamide (principe de la fabrication de l'urée) mais à cause de l'isomérisation facile du cyanate d'ammoniaque.

Ce cyanate, d'ailleurs, comme l'urée, s'hydrolyse facilement en carbonate d'ammoniaque.

Au lieu de :



On aurait donc :



Le résultat final reste le même.

2) ALTÉRATIONS DE LA CYANAMIDE CALCIQUE.

Nous avons vu pourquoi la cyanamide devait se comporter, en général, comme un engrais ammoniacal.

Il faut toutefois remarquer que, dans la pratique culturale, il est apparu que la cyanamide donnait lieu à des irrégularités, à des inégalités d'action, inexplicables.

Immendorff et surtout Brioux (Bibliographie n° 2) démontrèrent que ces irrégularités étaient dues à la transformation de la cyanamide, en dicyanamide principalement, sous l'influence des agents atmosphériques.

A) *Altérations naturelles en cours de conservation.*

Voici d'ailleurs un résumé des conclusions de M. Brioux :

a) La cyanamide de *fabrication récente* ne contient que des *traces* de dicyanamide.

La cyanamide *conservée en sacs*, à l'air, c'est-à-dire subissant l'influence combinée de l'*humidité* et de l'*acide carbonique*, se polymérise facilement en dicyandiamide (1). (Jusqu'à 80 % de l'azote total soluble, passe à l'état de dicyandiamide).

b) Or, la *toxicité* de la dicyandiamide vis à vis des plantes est un fait démontré. (Bien que de nombreux auteurs, aient prétendu le contraire, et soient même allés, jusqu'à conseiller l'emploi de la dicyandiamide comme engrais !) Les nombreuses expériences de M. Brioux ne laissent aucun doute à ce sujet : altérations caractéristiques des plantes, diminution notable du rendement... et cela, aussi bien par l'emploi de dicyandiamide pure, que par l'emploi de mélanges, ou même simplement de *cyanamide altérée* c'est-à-dire enrichie spontanément en dicyandiamide.

De nouveaux essais, dont nous aurons l'occasion de parler plus loin ont confirmé pleinement cette importante donnée.

(1) Nous avons vu plus haut, pourquoi, dans le sol (où les conditions sont presque les mêmes) cette réaction de polymérisation ne se produit pas : les bactéries provoquent rapidement l'hydrolyse en urée.

c) *Donc* : l'agriculteur ne devra acheter la cyanamide, qu'au fur et à mesure des besoins; ne la conserver que deux ou trois mois au maximum et en la maintenant dans des endroits aussi secs que possible.

D'ailleurs, la conservation prolongée à l'humidité, en dehors de la formation de dicyandiamide toxique, provoque une déperdition d'azote à l'état d'ammoniaque libre; et enfin, le foisonnement de la masse dû à l'hydratation de la chaux, cause presque toujours l'éclatement des sacs.

B) *Altérations artificielles en cours de fabrication.*

Il y a d'autres causes de formation de la dicyandiamide. En effet :

L'industrie ne livre pas la cyanamide, telle qu'elle sort des appareils de fabrication. A la sortie des fours d'azoturation la cyanamide se présente, en effet, nous l'avons dit, sous forme de masses compactes à cassure cristalline. On la réduit en poudre impalpable, à l'usine même, en la broyant dans un courant d'azote. On mouille légèrement le produit avec le minimum d'eau pour le décarburer. On expédie cette poudre en bidons bien clos.

Mais, utilisée ainsi, pulvérulente et caustique (à cause de la forte dose de chaux vive qu'elle contient) la cyanamide est difficile et pénible à épandre.

Pour parer à cet inconvénient, on lui fait subir diverses manipulations :

— Après l'avoir mouillée légèrement pour détruire les traces de carbure de calcium restant, on l'agglomère, on en fait un produit exempt de poussières, facile à manier : *cyanamide granulée*.

— On peut aussi obtenir un produit (non granulé) mais moins pulvérulent toutefois, par addition d'une petite quantité d'huile de goudron (4 % environ) : *cyanamide huilée*.

— Enfin, les poussières et résidus de cyanamide peuvent être humectés avec de l'eau et moulés par compression en bâtonnets : *cyanamide moulée* ou *cyanamide en boudins ou bâtonnets*.

Nous voyons donc intervenir ici, trois facteurs :

— *L'eau* ;

— *La chaleur* (dégagée dans la masse par l'hydratation de la chaux) ;

— *La compression* (pour les bâtonnets).

Or, ces trois facteurs, sont des catalyseurs remarquables de polymérisation de la cyanamide en dicyandiamide.

Si les opérations sont bien conduites (et surtout dans le cas de cyanamide granulée ou huilée), l'altération sera minime ; mais si les opérations ne sont pas exactement dosées et surveillées (surtout pour la fabrication de la cyanamide moulée), les doses de dicyandiamide formées peuvent atteindre jusqu'aux deux tiers de l'azote total.

Donc : un produit de fabrication récente (ou conservé peu de temps dans un endroit parfaitement sec) *peut*, dans certains cas, être tout à fait nuisible pour la végétation.

Ce fait avait été déjà signalé, par divers auteurs, en particulier, par A. Auguet et A. Bruno (Bibliographie n° 3).

(Nous donnons ci-dessous, quelques exemples d'analyses, qui confirment cette opinion).

Notons en passant (car nous y reviendrons) qu'en dehors de la dicyandiamide, la cyanamide altérée peut contenir : *de l'urée* (de valeur fertilisante à peu près égale aux sels am-

moniacaux), de la *guanylurée* (1) ou dicyandiamidine, reconnue par certains auteurs comme ayant une valeur fertilisante incontestable, mais dont nous avons démontré, en collaboration avec M. Brioux, l'action nocive sur la végétation (Voir plus loin).

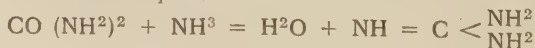
3) Nous donnons à titre d'exemple quelques analyses de cyanamides granulées, moulées (fraîches et altérées), d'engrais de mélange ou d'engrais dérivés de la cyanamide :

	Azote total	Azote insoluble	Azote de la cyanamide	Azote de l'urée	Azote de la guanylurée	Azote ammoniacal	Azote de la dicyandiamide	Azote de la cyanamide 9/0 de l'az. total	Azote de la guanylurée 9/0 de l'az. total	Azote de la dicyandiamide 9/0 de l'az. total
Cyanamide, granulée fraîche..	21.1	—	18.00	—	—	—	—	85.3	—	—
id.	20.60	—	18.02	—	—	—	—	87.4	—	—
id.	20.78	—	18.13	—	—	—	—	87.2	—	—
Cyanamide peu altérée	19.52	—	16.27	0.44	—	—	TRACES	83.3	—	0.0
Cyanamide moulée	12.54	0.23	10.59	TRACES	NÉANT	—	1.72	87.0	—	13.0
Cyanamide moulée altérée	15.25	—	6.75	—	—	—	3.17	44.2	—	20.8
id.	13.92	—	3.92	—	—	—	—	28.2	—	—
id.	15.25	—	—	—	—	—	3.10	—	—	20.3
Cyanamide moulée très altérée	12.05	1.23	0.30	1.67	—	—	8.85	2.5	—	73.7
id.	12.21	0.43	0.17	1.95	—	—	9.66	1.3	—	79.1
id.	12.10	0.73	TRACES	1.60	—	—	9.75	0.0	—	80.5
id.	12.10	—	0.28	—	—	—	9.82	2.3	—	81.1
Engrais à base de cyanamide.	7.09	—	5.89	—	—	—	—	83.0	—	—
id.	11.10	—	NÉANT	NÉANT	—	—	8.83	0.0	—	79.5
id.	11.02	—	NÉANT	7.90	2.54	0.36	0.33	0.0	23.1	3.0
Urée.....	7.10	0.88	NÉANT	1.57	2.06	2.59	NÉANT	0.0	29.0	0.0
<i>Phosphazotes :</i>										
de bonne fabrication	11.30	—	NÉANT	9.33	0.71	0.69	NÉANT	0.0	6.2	0.0
de mauvaise fabrication	10.86	0.40	NÉANT	7.32	2.69	0.45	NÉANT	0.0	24.9	0.0
id.	10.50	—	NÉANT	7.56	2.19	0.88	NÉANT	0.0	20.9	0.0

(1) La guanylurée provient théoriquement, de l'union de l'urée avec la guanidine :



la guanidine (d'ailleurs rare) étant issue elle-même, de l'union de l'urée avec l'ammoniaque :



(2) Azote de l'urée % de l'azote total : 82,5.

III. — LES ENGRAIS URÉIQUES DÉRIVÉS DE LA CYANAMIDE. MÉLANGES A BASE DE CYANAMIDE

Depuis quelques années on rencontre dans le commerce de nouveaux engrais azotés obtenus à partir de la cyanamide.

Par exemple :

— Les URÉINES provenant du traitement de la cyanamide calcique par l'acide sulfurique.

— Le PHOSPHAZOTE véritable superphosphate d'urée, obtenu de la façon suivante : la cyanamide calcique, traitée en présence d'eau par un courant de gaz carbonique, libère la cyanamide CN^2H^2 (avec précipitation de carbonate de chaux).

On a :



On sépare CO^3Ca par filtration. La solution de CN^2H^2 ainsi obtenue (et enrichie) est traitée par SO^4H^2 qui l'hydrolyse en *urée*, laquelle réagit sur l'acide en excès, pour donner du sulfate d'urée; les solutions acides de sulfate d'urée sont mélangées à des phosphates naturels (tricalciques) donnant ainsi un engrais renfermant une forte proportion de phosphate monocalcique (soluble à l'eau, assimilable) et de l'azote également assimilable.

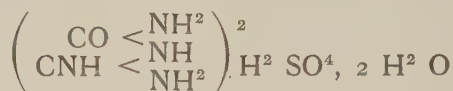
a) Dans le cas du premier de ces engrais (uréine), on traite la cyanamide calcique *directement* par l'acide sulfurique. On observe une élévation de température très notable, extrêmement favorable à la production de réactions secondaires (polymérisation en dicyandiamide, formation de sels ammoniacaux...). La formation d'urée est relativement fai-

ble. Le taux d'azote de l'ensemble est abaissé par suite de la formation d'une quantité importante de sulfate de chaux.

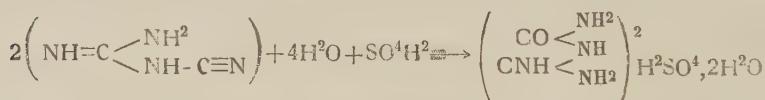
b) *Dans le cas du phosphazote*, on traite la cyanamide libre par SO^4H^2 , qui réalise l'hydrolyse en urée. Cette hydratation catalytique :



est toujours accompagnée de réactions secondaires, dont la principale est la formation de *sulfate de guanylurée* :



c) *Dans les deux cas* il faut noter que la dicyandiamide que peut contenir la cyanamide servant à la fabrication de l'urée et du phosphazote (et celle qui se forme par suite de l'élévation de température dans la fabrication de l'urée) sera, non pas transformée en urée par hydrolyse, mais intégralement transformée en guanylurée, suivant la réaction :



Ces deux engrais (urée, phosphazote) seront donc complètement exempts de dicyandiamide, car celle-ci *ne subsiste pas en milieu acide*.

En somme, *en milieu acide* : (1)

- { La dicyandiamide donne de la guanylurée.
- { La cyanamide donne de l'urée.

(1) Par contre, si, dans un mélange ou une fabrication quelconques, on a un excès d'alcali, la dicyandiamide préexistante, ou celle qui se formera aux dépens de la cyanamide, subsistera.

Citons simplement, sans nous y attarder, les mélanges à base de cyanamide dont le plus courant est le mélange : cyanamide + superphosphate. Outre la rétrogradation du super à l'état de phosphates bi et tri-calciques due à la chaux de la cyanamide, ces mélanges donnent, au moment de leur fabrication, une élévation de température très favorable à la formation de dicyandiamide. L'excès d'alcalinité de la plupart d'entre eux, permet à ce polymère de subsister. Enfin, la formation de sulfate de chaux abaisse considérablement le taux d'azote de l'ensemble.

IV. — EN RÉSUMÉ

Nous pouvons nous trouver en présence de produits :

- 1° *Riches en cyanamide* (cyanamide bien préparée et récente);
- 2° *Riches en dicyandiamide* (cyanamide altérée, moulée; mélanges alcalins);
- 3° *Riches en urée et guanylurée* (uréine, phosphazote; mélanges acides).

Puisque la valeur culturale de ces diverses formes d'azote est si différente, il convient de pouvoir les apprécier qualitativement et quantitativement.

Les diverses méthodes proposées ne sont pas toutes parfaites.

C'est pourquoi nous en avons fait une étude systématique, que nous rapportons ci-après, en signalant les critiques auxquelles elles donnent lieu et les perfectionnements dont elles nous paraissent susceptibles.

DEUXIÈME PARTIE

Etudes chimiques sur la Cyanamide calcique **Analyse des engrais uréiques**

PLAN :

- I. — DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL.
- II. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA CYANAMIDE.
- III. — DOSAGE DE L'AZOTE DE L'URÉE.
- IV. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA GUANYLURÉE.
- V. — DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL.
- VI. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA DICYANDIAMIDE.

Dans cette deuxième partie nous nous sommes proposé de rechercher quelles sont à l'heure actuelle les meilleures méthodes de dosage de la cyanamide et de ses dérivés.

Notre but est donc d'essayer les méthodes existantes, de nous arrêter aux meilleures, à celles qui nous donnent les résultats les plus sûrs, et le cas échéant, de modifier certains points de ces méthodes qui pourraient être améliorés.

Nous aurons l'occasion de constater que dans certains cas il n'existe aucune bonne méthode, et nous essayerons d'y suppléer en en proposant de nouvelles.

Les résultats obtenus dans cette deuxième partie nous serviront dans la suite de notre travail.

DEUXIEME PARTIE

Etudes chimiques sur la Cyanamide calcique **Analyse des engrais uréiques**

I. — DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DANS LES ENGRAIS URÉIQUES EN PRÉSENCE DE NITRATES

1° LA MÉTHODE KJELDHAL NE PEUT CONVENIR.

A) L'azote total dans la cyanamide et dans les engrais uréiques se dose d'ordinaire par la classique méthode de Kjeldhal en substituant le sulfate de cuivre au mercure comme catalyseur, et en ayant soin d'ajouter un peu d'eau avant l'attaque (ainsi que le recommande Cochet) pour permettre l'hydrolyse complète des diverses formes d'azote uréique en azote ammoniacal.

B) Cette méthode ne saurait convenir dans le cas d'un engrais contenant des nitrates. On sait, en effet, que la méthode Kjeldahl ne dose pas les nitrates.

Nous avons donc cherché à appliquer au dosage de l'azote total dans un mélange à base d'engrais uréiques et de nitrates, les méthodes employées d'ordinaire pour doser l'azote total en présence de nitrates.

2° CRITIQUE DES MÉTHODES CLASSIQUES.

Il existe deux séries de méthodes permettant de résoudre la question :

— Méthodes où *l'azote nitrique est chassé* avant de faire une attaque Kjeldhal sur le résidu (Les nitrates étant dosés séparément selon Schloesing).

— Méthodes où *l'azote nitrique est réduit à l'état ammoniacal*, que l'on distille avant de faire un Kjeldhal sur le résidu.

Aucune de ces méthodes ne nous a conduit à des résultats exacts.

Il est facile d'en saisir la raison :

A) *La première série* de méthodes est immédiatement à rejeter.

Leur principe est le suivant : décomposition des nitrates du mélange par $\text{FeCl}^2 + \text{HCl}$. Il y a formation de NO qui se dégage.

Or, au cours de cette destruction, il y a formation également d'acide nitreux, lequel, comme on le sait, décompose l'urée en donnant de l'azote libre et de l'acide carbonique.

Donc, par cette méthode : *perte d'azote* pour tous les produits susceptibles de renfermer de l'urée ou d'en fournir pendant l'attaque par le mélange $\text{HCl} + \text{FeCl}^2$.

B) Dans la *deuxième série* (méthodes par réduction en milieu alcalin, type Desvarda, Salle...) l'ammoniaque formée aux dépens des nitrates est distillée à part.

Le résidu de la distillation est concentré et attaqué selon Kjeldhal (Voir : Demoussy, J. Bordas. Bibliographie n° 4).

Trois critiques sont à relever contre ces méthodes :

α) S'il y a des matières organiques dans l'engrais, la soude à l'ébullition (distillation des nitrates réduits, *seuls*) les attaque lentement. La fin de la distillation de l'azote ammoniacal formé, est difficile ou même impossible à saisir. Le dosage est interminable; et si on l'arrête, pour faire le Kjeldhal, le réfrigérant contient de l'ammoniaque qui sera vraisemblablement perdue. Cette objection, il est vrai, disparaîtrait PARTIELLEMENT par l'emploi de la magnésie pour la distillation.

β) De plus, au moment de faire l'attaque Kjeldhal, on se trouve en présence d'un grand volume de liquide *riche en soude*, qu'il faut concentrer. Nous montrerons plus tard que la dicyandiamide et la guanylurée se décomposent lentement en ammoniaque, sous l'action de la soude concentrée à l'ébullition. D'où, nouvelle perte d'azote pendant la concentration.

γ) Enfin, il faut saturer cet excès de soude, avant d'introduire les 25 cc. d'acide sulfurique indispensables pour le Kjeldhal. D'où production d'une quantité notable de sulfate de soude, qui rend l'attaque tumultueuse, voire impossible, à cause du résidu solide abondant que contient le ballon.

3° IDÉE D'UNE MÉTHODE NOUVELLE.

Devant cette impossibilité d'appliquer une méthode connue au cas particulier qui nous occupe, nous avons cherché à résoudre la question d'une autre façon : Nous avons pensé à effectuer la réduction des nitrates du mélange en *milieu acide* (en reprenant le principe de l'ancienne méthode Ulsch-Greaves) et de faire suivre cette réduction d'une attaque Kjeldahl légèrement modifiée.

Cette méthode échappe *théoriquement* à toutes les critiques précédentes, et *pratiquement* nous a donné des résultats très exacts sur des mélanges : urée + nitrate de soude ; cyanamide + nitrate de soude ; ainsi que sur ses mélanges industriels de titre connu.

4° MODE OPÉRATOIRE ARRÊTÉ.

Le *mode opératoire* que nous avons arrêté est le suivant :
vant :

2 grammes d'engrais sont introduits dans un ballon d'attaque Kjeldhal avec 25 cc. d'eau, 5 grammes de fer réduit par l'hydrogène et 10 cc. d'acide sulfurique à environ 50 % (densité : 1,35 environ).

Poser le ballon incliné sur un bec en veilleuse (feu très doux).

La réaction s'amorce, puis ralentit au bout de quelques minutes.

A ce moment, on pousse le feu légèrement, de manière à maintenir l'ébullition dix minutes. Eviter de faire un grand feu, qui donnerait trop de mousse et rendrait la masse trop pâteuse. Régler le feu pour que l'ébullition soit franche (la mousse occupant la moitié de la panse du ballon). A la fin de l'opération, la masse est *légèrement* pâteuse.

Laisser refroidir. Introduire 25 cc. d'acide sulfurique par portions de 5 à 10 cc., en agitant de manière à éviter une mousse trop abondante qui risquerait de monter dans le col du ballon. Quand la mousse est tombée (après deux ou trois additions de 5 cc.) verser le reste des 25 cc. d'acide concentré. Ajouter enfin, cinq grammes de sulfate de potasse (au lieu de dix grammes dans le Kjeldhal ordinaire) et 1 gr. 6 de

sulfate de cuivre cristallisé. Faire l'attaque Kjeldhal comme d'ordinaire.

Pour la distillation, mettre 20 cc. de soude à 50 % en plus de la dose habituelle (soit 120 cc. ici), un peu plus de zinc. Il est bon de distiller en chauffant le ballon sur une toile métallique. Terminer comme d'ordinaire.

On aura ainsi *l'azote total des engrais uréiques, intégralement, dans tous les cas.*

5° REMARQUE.

On pourrait être tenté d'employer la méthode Jodlbauer, qui permettrait de doser d'un seul coup également, l'azote total en présence de nitrates et d'urée.

Cette méthode a été trouvée en défaut, en deux circonstances qui se rencontrent fréquemment dans l'analyse des engrais :

— En présence d'engrais à base de cuir (1). J. Bordas (Bibliographie n° 4) a montré que la présence de polyphénols à propriétés réductrices, tels que les tannins (contenus dans le cuir) faussent le dosage de l'azote en présence de nitrates.

— De même, la présence de chlorures (ainsi que l'avait déjà observé Müntz) rend la méthode inapplicable.

Or, des chlorures, des résidus de cuir, des polyphénols, pouvant se rencontrer fréquemment, même dans des mélanges à base de cyanamide et de nitrates, la méthode est à rejeter.

(1) Observé pour la première fois, par M. MARAIS, préparateur à la Station agronomique de la Seine-Inférieure.

Conclusions :

Nos essais sur le dosage de l'azote total dans des produits à base de cyanamide nous ont amené à établir les points suivants :

1° *Le dosage de l'azote total d'un mélange contenant simultanément de l'azote uréique et de l'azote nitrique est impossible par la méthode Kjeldahl et par les méthodes ordinaires de dosage des nitrates.*

2° *Nous en avons donné la raison et nous avons mis au point une méthode permettant de résoudre la question.*

II. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA CYANAMIDE

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de meilleur procédé que celui préconisé par M. Brioux (Procédé Caro modifié. Bibliographie n° 2 et n° 5).

1° PRINCIPE.

Ce procédé est basé sur la propriété suivante :

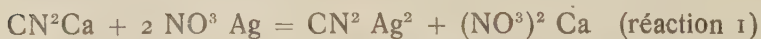
La cyanamide calcique en solution aqueuse, donne un précipité jaune avec le nitrate d'argent (en milieu ammoniacal). On obtient ainsi de la cyanamide argentique qu'on filtre, lave. On peut doser l'azote dans le précipité. Il est plus simple de le redissoudre dans de l'acide nitrique dilué et de titrer l'argent par un sulfocyanure alcalin déci-normal.

2° MODE OPÉRATOIRE DE M. BRIOUX.

On pèse un gramme de cyanamide calcique que l'on introduit dans un ballon avec 250 cc. d'eau distillée. On agite deux heures à l'agitateur rotatif (ou bien, on laisse en contact pendant deux à trois heures en agitant fréquemment). La cyanamide calcique se dissout dans l'eau. On filtre pour séparer l'insoluble.

On prélève 100 cc. = 0 gr. 4.

On ajoute 20 cc. de nitrate d'argent à 5 % et un excès d'ammoniaque. Il se forme un précipité jaune de cyanamide d'argent, parfois souillé d'acétylure d'argent noir. On a :



On filtre. On lave à l'eau légèrement ammoniacale, puis à l'eau distillée froide, jusqu'à disparition de l'argent.

Le précipité est redissous sur le filtre par NO^3H au $\frac{1}{3}$ légèrement chauffé. Il reste souvent sur le filtre un léger résidu noir insoluble d'acétylure.

La solution azotique de cyanamide d'argent est titrée à l'aide de sulfocyanure d'ammonium déci-normal qui précipite tout l'argent.

1 cc. de cette liqueur équivaut à 0 gr. 01077 d'argent, soit (d'après la réaction 1) à 0 gr. 0014 d'azote cyanamidique.

Comme indicateur de fin de réaction on prend un sel de peroxyde de fer.

Soient n cc. de sulfocyanure versés; on a :

$$\text{Azote de la cyanamide \%} = n \times 0,0014 \times 250.$$

3° REMARQUES.

A) Nous avons eu l'occasion de vérifier l'exactitude de cette méthode sur de nombreux produits.

Notons toutefois que l'auteur n'indique pas la durée du repos qui suit la précipitation. Si on attend trop longtemps (douze heures par exemple), on peut avoir des transformations des diverses formes d'azote uréique entre elles.

Nous avons constaté qu'un *repos d'un quart d'heure* est suffisant et procure le maximum d'exactitude.

B) Nous avons étudié également d'autres méthodes consistant à transformer la cyanamide calcique soit *en cyanamide libre au moyen d'acides faibles* (méthode Perotti à l'acide tartrique), soit, *en urée par un catalyseur d'hydratation* tel que l'acide nitrique (Fosse, Hagène et Dubois, Bibliographie n° 6).

Aucune de ces méthodes ne nous a donné des résultats exacts.

De nombreuses irrégularités inexplicuées nous les ont fait totalement abandonner.

Conclusions :

Au cours des précédents essais, nous avons vérifié que la meilleure méthode de dosage de l'azote de la cyanamide était, à l'heure actuelle, la méthode Brioux. Nous avons toutefois précisé qu'un repos d'un quart d'heure (après la précipitation) correspondait au maximum d'exactitude.

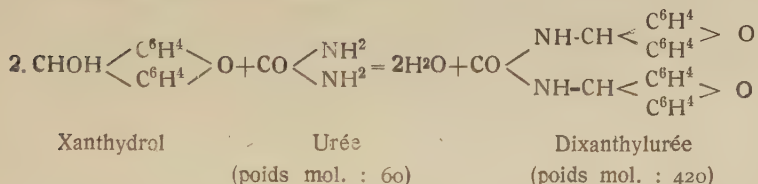
III. — DOSAGE DE L'AZOTE DE L'URÉE

La méthode universellement employée désormais, pour le dosage de l'urée, est la *méthode Fosse* (Bibliographie n° 7) adaptée par *Cochet* (Bibliographie n° 8) au cas des engrais uréiques.

1° PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Le *xanthydrol* (1) donne, en milieu acétique, une combinaison insoluble avec l'urée. Cette combinaison (dixanthylurée) a un poids moléculaire égal à sept fois celui de l'urée, ce qui assure à la méthode une grande précision, ou plus exactement, *une grande sensibilité*.

La réaction est la suivante :



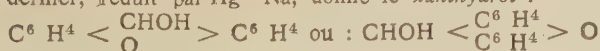
2° MODE OPÉRATOIRE DE FOSSE.

La prise d'essai ne doit contenir que 20 milligrammes d'urée dans un volume de 10 cc. On la place dans un petit

(1) Le salicylate de phényle : $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^5$ déshydraté par distillation, donne un anhydride de la dioxybenzophénone :



Ce dernier, réduit par Hg^6Na , donne le *xanthydrol* :



bécher de 125 cc. On ajoute 35 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 5 cc. d'une solution de xanthidrol obtenue en dissolvant 5 grammes de ce produit dans 100 cc. d'alcool méthylique. On ajoute ces 5 cc. en 5 additions successives de 1 cc. séparées entre elles par un intervalle de dix minutes.

Puis, on laisse la précipitation s'opérer à froid pendant quatre heures. On filtre sur Gooch ou sur filtre taré, on lave à l'alcool éthylique jusqu'à élimination de l'acide acétique, et on sèche le précipité à 150°. On pèse. Le poids du précipité, divisé par 7, donne le poids d'urée.

3° REMARQUE.

Cochet a profondément modifié le mode opératoire primitif de Fosse. Nous avons essayé le procédé Cochet sur de nombreux produits. Il nous a toujours donné d'excellents résultats.

Nous avons toutefois fait quelques remarques concernant la filtration, le lavage, la dessiccation du précipité. Ces observations nous ont amené à modifier légèrement le mode opératoire de Cochet. Le voici tel que nous l'avons arrêté et adopté :

4° MODE OPÉRATOIRE ADOPTÉ.

10 grammes d'engrais (1) sont introduits dans un ballon d'un litre avec 200 ou 300 cc. d'eau. On agite une demi-heure. On précipite ensuite les phosphates (de Ca, Fe, Al...) solu-

(1) S'il s'agit d'urée pure, dissoudre 10 grammes dans 500 cc. d'eau. Prélever 100 cc. = 2 grammes. Etendre à 1.000. Et prélever 10 cc. = 0 gr. 020. On précipite comme ci-dessus.

bles, (qui seraient précipitables en milieu acétique, tout au moins pour certains), par un léger excès de soude, en présence de phtaléine. Utiliser pour cela de la soude concentrée. (Il ne faut pas que l'excès de soude soit trop faible, insignifiant, comme le recommandent certains auteurs; la phtaléine doit être *franchement rose* dans la liqueur surnageante. Faute de quoi, nous avons pu voir des liqueurs filtrées, précipiter par l'acide acétique avant addition de xanthydrol, bien que la liqueur primitive ait été rendue — mais trop légèrement — alcaline).

On complète, on agite, on filtre et on prélève *très exactement* 10 cc. correspondant à 0 gr. 100 (et contenant moins de 0 gr. 020 d'urée en général. Sinon, opérer au début, sur 5 grammes d'engrais au lieu de 10).

On introduit ces 10 cc. dans un bécber de 125 cc. On ajoute 20 à 30 cc. d'acide acétique cristallisable. Il ne doit pas se former de précipité, ni même de louche.

Puis on ajoute, goutte à goutte, 5 cc. d'une solution méthylique de xanthydrol à 5 % (1). On agite violemment avec un agitateur de verre pendant l'introduction du réactif. On laisse en repos jusqu'à apparition d'un trouble. A ce moment, réagiter fortement pendant une ou deux minutes.

Laisser reposer ensuite *au moins* une heure un quart (et

(1) Le xanthydrol étant relativement coûteux, et les quantités employées à chaque dosage assez élevées, il peut être intéressant de le récupérer dans les filtrats. Voici comment opérer :

Par distillation au bain-marie, on débarrasse le liquide des produits volatils qu'il renferme. On neutralise le résidu liquide par $\text{CO}^3 \text{Na}^2$, on l'additionne de chloroforme, qui dissout facilement le xanthydrol par agitation. On sépare la couche chloroformique et on la soumet à la distillation au bain-marie. Le résidu est du xanthydrol impur, qu'on dissout dans une quantité d'alcool méthylique telle, qu'on emploie 20 cc. de ce solvant pour 1 gr. de xanthydrol. On obtient ainsi une solution méthylique de xanthydrol à 5 %, prête à servir de nouveau au dosage de l'urée.

pas plus de deux à trois heures *maximum*). Filtrer sur double filtre taré, faire deux ou trois lavages au plus, avec 5 cc. d'alcool éthylique à chaque fois, sans chercher à éliminer l'acide acétique. Porter à l'étuve, et maintenir 50 minutes à 130° au moins (145° au plus). Peser rapidement.

$\frac{\text{Dixanthylurée}}{7} \times 1.000 = \text{urée \% de produit initial.}$

L'azote de l'urée s'obtient en multipliant le résultat par $\frac{28}{60}$

Conclusions :

Au cours de nos essais sur le dosage de l'urée nous avons vérifié que la meilleure méthode de dosage de ce corps est la méthode Cochet à laquelle toutefois nous avons apporté des modifications de détail destinées à en faciliter l'application

IV. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA GUANYLURÉE

Au cours des essais que nous avons effectués concernant le dosage de la guanylurée, nous avons remarqué qu'il y a lieu de considérer deux cas nettement distincts :

— *En présence de dicyandiamide* les méthodes proposées sont en défaut.

— *En l'absence de dicyandiamide*, la méthode Gramont (Bibliographie n° 10), modifiée par Cochet convient parfaitement.

1° PRINCIPE. — GÉNÉRALITÉS.

Le principe du dosage de la guanylurée est basé sur le fait qu'elle forme avec les sels de nickel, une combinaison complexe, insoluble dans l'eau ammoniacale, de formule :



C'est le procédé Miklomb, utilisé pour doser le nickel par la guanylurée.

Pour que la combinaison se forme, il faut que le sel de nickel soit amené sous la forme spéciale d'un réactif préparé en traitant un sel de nickel par $\text{NaOH} + \text{NH}^3$. Il faut, bien entendu, éviter la précipitation de l'hydrate de nickel par la soude. On y parvient, par addition de mannite ou même plus simplement de saccharose.

Le complexe est jaune orange, facile à filtrer sur double filtre taré ou sur Gooch.

Le coefficient à adopter pour passer du complexe à l'azote qu'il renferme, n'est pas 0,4019 (comme l'avait annoncé Gramont, qui admettait dans la molécule du complexe, une

molécule d'eau stable à 100°), mais 0,42968 ainsi qu'il ressort des travaux de Cochet (Bibliographie n° 8), cet auteur ayant démontré qu'à 100° le complexe est anhydre. Ce dernier coefficient a d'ailleurs été confirmé par Auguet.

Néanmoins, le complexe n'ayant pas une composition très constante, il est bon, pour les produits contenant plus de 2 à 3 % d'azote à l'état de guanylurée, de doser l'azote selon Kjeldhal sur le complexe.

2° MODE OPÉRATOIRE DE COCHET (D'APRÈS LA MÉTHODE GRAMONT) POUR LE DOSAGE DE LA GUANYLURÉE EN L'ABSENCE DE DICYANDIAMIDE.

La solubilisation des diverses formes d'azote se fait comme pour l'urée :

10 grammes d'engrais sont introduits dans un ballon de 500 cc. avec 300 cc. d'eau. On agite une demi-heure ; on alcalinise par un léger excès de soude (pour libérer la guanylurée et précipiter les phosphates) en présence de phtaléine. Pour cette opération on prendra de préférence, de la soude à 10 %, de manière à pouvoir ne mettre qu'un *excès insignifiant* de soude (contrairement à ce qu'il faut faire pour l'urée). Car il va falloir acidifier et concentrer. Un trop grand excès de soude amènerait la formation de cristallisations abondantes de sulfate de soude en fin d'évaporation.

On complète à 500 cc., on agite, on filtre. On prélève 250 cc. (ou *n* cc., en s'arrangeant pour n'avoir pas plus de 0 gr. 300 de sulfate de guanylurée dans la prise. Dans la grande majorité des cas, 250 cc. conviennent). On introduit dans une capsule de porcelaine. Il faut, nous l'avons dit,

concentrer en milieu acide. On rend donc acide par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ (à 10 %) en présence de méthylorange. On porte au bain-marie. Il faut que l'acidité persiste pendant toute la durée de l'évaporation. Au besoin, on rajoute quelques cc. d'acide dilué pendant la concentration.

Quand le volume atteint 15 cc. environ (ce dont on se rend compte par comparaison avec une autre capsule de même forme, contenant 15 cc. d'eau colorée), on retire du feu (1) et on ajoute environ 2 grammes de mannite (au moins 0 gr. 1 par cc. de liqueur) et, après refroidissement, 20 cc. de réactif au nickel ainsi composé :

Nitrate de nickel	10 gr.
Nitrate d'ammoniaque	5 gr.
Eau	50 cc.
Ammoniaque pure	20 cc.
Soude à 10 %	20 cc.

(Cette formule, dûe à Cochet, est préférable à celle de Gramont dont le réactif se conserve mal).

On ajoute ensuite un volume de soude égal à :

$0,14 \times (15 + 2 + 20) = 5 \text{ cc.}$ 2 de soude à 10 %. On laisse en repos quatre heures (on couvre la capsule d'un verre de montre). On filtre sur double filtre taré, on lave à l'eau ammoniacale à 2 % (eau : 900 + alcali pur : 100) jusqu'à élimination du nickel (on suit avec le sulfhydrate d'ammoniaque) ; 50 cc. sont en général suffisants.

On sèche à 100° à poids constant (3 ou 4 heures).

(1) Malgré les précautions, il a pu se former de nombreux cristaux dans les 15 cc. de résidu. Ils ne gênent en rien le dosage. S'ils sont trop abondants, on peut filtrer, laver rapidement en éliminant ainsi la majeure partie des cristaux. Mais ce n'est pas indispensable car ces cristaux se dissolvent facilement dans le réactif au nickel.

On pèse. Soit P le poids du précipité.

On a :

Azote % = $P \times 0,42968 \times 20$ (si on a pris 250 cc.)

Nota. — Pour les précipités abondants, il est prudent de doser l'azote selon Kjeldhal sur la totalité ou sur une partie aliquote du complexe obtenu.

On trouve souvent plus (d'ailleurs, les complexes *abondants*, sont de couleur variable : jaunes, ocres, ou roses, dans le cas d'un sel pur).

3° REMARQUE IMPORTANTE.

Nous avons constaté que cette méthode convient parfaitement et est exacte si l'engrais ne contient pas de dicyandiamide.

Si au contraire, on se trouve en présence de dicyandiamide, cette méthode est absolument et toujours inapplicable.

Aucun auteur jusqu'à présent n'a signalé cette anomalie que nous avons observée un grand nombre de fois, et qui se traduit toujours par un chiffre trop élevé de la teneur en guanylurée.

Nous en proposons l'explication suivante :

Quand on dose la guanylurée dans un engrais par la méthode Cochet, on fait une solution aqueuse de cette guanylurée. On prend un grand volume pour augmenter la précision du dosage.

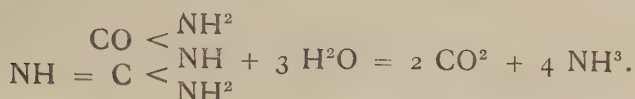
On a eu soin, au préalable, de précipiter les phosphates en mettant un excès de soude.

Nous avons donc toute la guanylurée dans un grand volume alcalin. On ne peut songer à faire la précipitation, sur

ce grand volume, car il faudrait beaucoup de mannite, pour empêcher la formation d'hydrate de nickel.

On concentre donc la liqueur.

Mais la guanylurée, libérée par la soude, est décomposable par la chaleur (en milieu alcalin), en CO^2 et NH^3 , suivant :



Pour éviter cet inconvénient, avant de concentrer on se remettra en milieu acide par addition d'acide sulfurique étendu (en présence de méthylorange) et en ayant soin que cette acidité persiste jusqu'à la fin de la concentration (10-15 cc.).

Cette prescription est suivie dans le mode opératoire de Cochet. *Mais elle entraîne une conséquence très grave* : car si le produit renferme de la dicyandiamide, sous l'action combinée de l'acide et de la chaleur, cette dicyandiamide va donner (partiellement au moins) de la guanylurée.

Le pourcentage de la transformation dépend de plusieurs facteurs (concentration des liquides, importance de l'excès d'acide). D'où des surcharges, des irrégularités nombreuses, rencontrées dans le dosage de la guanylurée par la méthode Gramont modifiée par Cochet et que ces auteurs n'ont pas signalées.

Notre attention avait été attirée sur ce point, par le fait qu'un produit ne contenant pas de guanylurée, mais renfermant de la dicyandiamide, analysé par cette méthode, a accusé une richesse bien inattendue en guanylurée. Nous avons même pu, en traitant de la dicyandiamide *pure* par cette méthode (comme pour y doser la guanylurée), en retrouver une

grande partie sous cette dernière forme (57 % de la dicyandiamide introduite).

Ce phénomène ne se produit pas, ainsi que nous l'avons remarqué, dans le dosage des sels de guanylurée purs, ou dans les produits comme le phosphazote, où il n'y a pas de dicyandiamide.

Conclusions :

Au cours des précédents essais, nous avons constaté que la méthode Gramont modifiée par Cochet convient bien au dosage de la guanylurée en l'absence de dicyandiamide. Mais nous avons observé également qu'en présence de dicyandiamide cette méthode conduit à des résultats erronés. Nous en avons donné la raison. Il n'existe donc à l'heure actuelle, aucune méthode permettant de doser la guanylurée en présence de dicyandiamide.

V. — DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL EN PRÉSENCE D'URÉE ET DE GUANYLURÉE

1° REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

a) Le procédé habituel de dosage de l'ammoniaque par déplacement par la soude à l'ébullition, est à rejeter pour plusieurs raisons :

Outre que les matières organiques sont lentement attaquées, l'urée, la guanylurée sont décomposées en ammoniaque. Nous avons pu mettre en évidence qu'il en était de même pour la dicyandiamide.

b) La distillation en présence de magnésie expose aux mêmes erreurs (urée et guanylurée décomposées en NH^3). (Auguet).

c) D'autres méthodes, aux alcalis carbonatés (Folin, Folin et Macallum) sont à rejeter pour les mêmes raisons.

d) La méthode Ronchèse (Bibliographie n° 11) est également inapplicable. Cette méthode consiste à amener l'ammoniaque à l'état de sulfate et à faire réagir ensuite sur l'aldéhyde formique. Il se forme, dans ces conditions, de l'hexaméthylène tétramine, et de l'acide sulfurique qu'on titre volumétriquement :



Ce procédé donne d'excellents résultats lorsqu'on l'applique à un sel d'ammoniaque pur (Exemple : dosage de l'azote dans le sulfate d'ammoniaque).

En présence de guanylurée, il donne des résultats trop

élevés et variables. Cela tient à ce que le sulfate de guanylurée est dissocié en solution. On titre donc, en même temps que l'acide libéré dans la réaction ci-dessus, celui qui résulte de la dissociation du sulfate de guanylurée.

e) Pour la même raison, l'excellente méthode de M. Auger (Bibliographie n° 12) est également à rejeter, quand on se trouve en présence de sulfate de guanylurée.

f) D'autres méthodes (précipitation par les sels de mercure : Malfatti, bibliographie n° 13; ou à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : Philibert, bibliographie n° 14) sont également à rejeter.

La première entraîne de l'urée. La seconde risque de ne pas précipiter toute l'ammoniaque.

Il a donc fallu recourir à une autre méthode.

2° PRINCIPE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE.

On sait, depuis Schloesing, que l'azote ammoniacal est déplaçable à froid par la soude caustique. D'autre part, dans ces conditions, l'altération des dérivés uréiques est insignifiante.

C'est ce procédé, déjà perfectionné par Froidevaux et Van den Berghe (Bibliographie n° 15) (entraînement de l'ammoniac formé par un courant d'air qui barbotte ensuite dans de l'acide titré), qui a été repris par Cochet (Bibliographie n° 16).

3° REMARQUE.

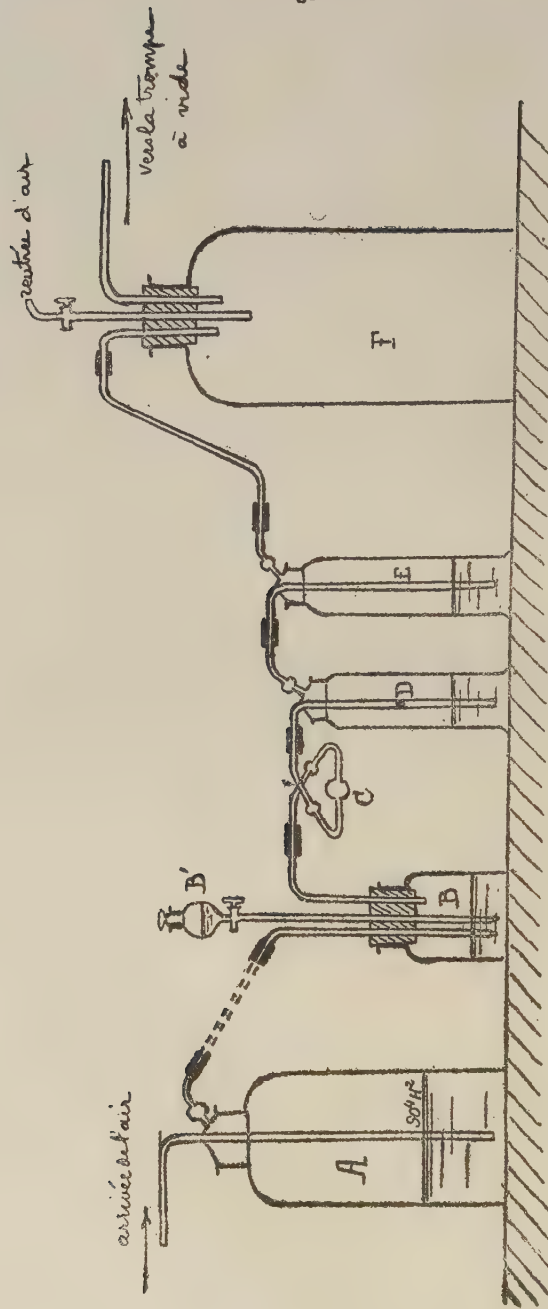
Nous avons essayé le procédé Cochet qui nous a donné satisfaction. Toutefois, nous avons constaté que pour des produits riches, la méthode donne des résultats un peu trop faibles (à moins de prolonger l'action de la soude, ce qui n'est pas sans inconvénient, car au bout de deux ou trois heures, la soude attaque les dérivés uréiques et donne de l'ammoniaque qui fausse le dosage).

En outre, nous avons remarqué que la mise et le maintien en suspension de l'engrais dans la soude présente souvent de réelles difficultés pratiques.

Nous avons imaginé des tours de mains qui, joints à diverses remarques, nous ont fait adopter le mode opératoire suivant très voisin de celui de Froidevaux-Cochet.

4° MODE OPÉRATOIRE ADOPTÉ.

a) L'appareil est le suivant :



Appareil pour le dosage de l'azote ammoniacal en présence d'urée et de ganylurée

b) Le mode opératoire est le suivant :

On met 10 grammes d'engrais en B. On humecte avec de l'eau de manière à former une boue.

On place 10 cc. d'acide sulfurique normal en D, et 10 cc. d'acide décime en E (avec une goutte d'indicateur coloré. Exemple : tournesol d'orcine).

On met 30 cc. de soude à 50 % NaOH en B'.

On monte définitivement l'appareil. On ferme les clefs et on commence le vide. Quand le dégagement est régulier, on ouvre peu à peu le robinet de B', en agitant avec soin le flacon B, afin d'éviter la formation d'une galette. Quand toute la soude a passé, on règle le courant d'air pour n'avoir que deux à trois bulles à la seconde (Si on a affaire à un produit très riche en azote ammoniacal, on augmente la violence du courant pour ne pas prolonger la durée de l'opération). On agitera toutes les demi-heures, en ayant soin de bien remettre *tout l'engrais* en suspension dans la soude (1).

Arrêter au bout de deux heures ou deux heures et demie.

Titrer en retour le contenu de D par NaOH N/1 ou mieux N/3.

Titrer aussi le contenu de E, mais par NaOH décime ou par de l'eau de chaux titrée. En général, on n'a pas absorption d'ammoniaque en E. Au cas contraire, on additionnerait les deux titrages.

On ramène en *azote ammoniacal % de produit initial*.

(1) Si on ne prend pas cette précaution, on trouve des résultats trop faibles.

Conclusions :

Au cours de ces essais, nous avons observé que le mode opératoire de Froidevaux-Cochet pour le dosage de l'azote ammoniacal en présence d'urée et de guanylurée convient très bien, à condition de ne pas prolonger l'action de la soude au-delà de deux heures et demie.

Nous avons indiqué des tours de main qui rendent la méthode aisément applicable.

VI. — DOSAGE DE L'AZOTE DE LA DICYANDIAMIDE.

Ce dosage a été étudié d'une façon très approfondie par divers auteurs et en particulier par Cochet (Bibliographie n° 16).

L'étude expérimentale de ce mode opératoire nous a amené à émettre un certain nombre de critiques et de remarques, à modifier certains points de la technique et surtout à préciser de nombreux détails pratiques dont la méconnaissance rend le dosage presque impossible si l'on s'en tient au simple texte proposé.

1° MODE OPÉRATOIRE PROPOSÉ PAR COCHET.

a) *Dicyandiamide pure.*

On pèse environ 1 gr. 7 à 1 gr. 9 (2 gr, au maximum) de dicyandiamide pure. On dissout dans 500 cc. d'eau. On prélève 20 cc. On étend à 100 cc. avec de l'eau (dans un grand bécher de 500). On ajoute 5 cc. de NO^3 Ag à 5 %, puis un égal volume de solution saturée d'acide picrique (soit 105 cc.). On agite. Puis on place le bécher dans l'eau glacée (0° à 5° au maximum). On l'y maintient une demi heure.

On filtre sur Gooch taré. On lave avec 100 cc. d'eau saturée de complexe, et ensuite deux fois à l'éther. On sèche à 100° pendant une demi-heure. On pèse. On ajoute au poids trouvé (selon les prescriptions de Harger) 0 gr. 0044 pour 100 cc. de liqueur dans laquelle le précipité a pris naissance (soit ici : 0 gr. 0088).

Le poids de complexe ainsi corrigé, est multiplié par 0,33357 pour avoir le poids de dicyandiamide qu'il contient

(ou par 0,22238 pour avoir la quantité d'azote qu'il renferme à l'état de dicyandiamide).

b) *Engrais contenant de la dicyandiamide.*

20 grammes d'engrais sont épuisés par l'acétone pendant une heure au soxhlet. L'extrait acétonique transvasé dans un bécher, est évaporé jusqu'à 2-3 cc. et repris par l'eau et amené à 250 cc. On prélève 100 cc. auxquels on ajoute successivement 5 cc. de nitrate d'argent à 5 % et 105 cc. de solution picrique. On termine comme ci-dessus.

c) *Nota.*

D'après Cochet, les conditions optima du dosage sont :

Prise d'essai de 0 gr. 050 d'azote à l'état de dicyandiamide, étendus à 100 cc. (renfermant 0 gr. 150 de $\text{NO}^3 \text{ Ag}$), et addition de 100 cc. d'acide picrique à 7 gr. 5 par litre.

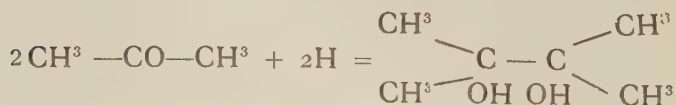
2° CRITIQUES ET REMARQUES.

a) *Extraction de la dicyandiamide d'un engrais.*

On sait qu'il faut extraire, avec de l'acétone anhydre, sur un engrais bien sec.

α) *Obtention d'acétone anhydre.*

Cochet à l'origine, recommandait de distiller l'acétone sur du sodium. Il est facile de prévoir qu'en traitant l'acétone par le sodium, il se formera par réduction, l'alcool bitertiaire correspondant, ou *pinacone* :



Cette réduction est d'ailleurs facilitée par l'alcalinité du milieu laquelle est exaltée par l'eau contenue dans l'acétone.

La pinacone peut s'additionner de l'eau et donner un solide cristallisé en pyramides volumineuses.

Nous avons essayé néanmoins, de traiter l'acétone par le sodium. Nous avons obtenu une réaction assez vive avec formation de produits bruns. La réaction ne s'est calmée, qu'avec la disparition du sodium. Nous n'avons pas distillé. Et le lendemain, le fond du ballon était rempli d'une cristallisation abondante de volumineuses pyramides de pinacone hydratée.

La distillation de l'acétone sur le sodium, dans le but de la déshydrater, n'est donc pas possible.

Auguet (et Cochet depuis) recommandent alors de distiller l'acétone sur du carbonate de potassium déshydraté, en recueillant ce qui passe à 56°.

Nous avons également adopté le $\text{CO}^3 \text{K}^2$ séché, pulvérisé, et calciné à basse température (refroidi dans un dessiccateur). Mais nous ne trouvons pas indispensable de distiller l'acétone sur le carbonate. Nous avons toujours obtenu d'excellents résultats en agitant l'acétone avec un excès de $\text{CO}^3 \text{K}^2$ ainsi préparé, laissant reposer et décantant.

β) Dessication de l'engrais.

Tous les auteurs recommandent de dessécher l'engrais à l'étuve. C'est là une cause d'erreur qui peut être importante, puisque la cyanamide se polymérise en dicyandiamide sous l'influence de la chaleur.

Nous avons obtenu des résultats trop élevés en opérant de cette façon.

Nous conseillons donc de dessécher (ainsi que nous le faisons désormais) *au vide sulfurique* pendant plusieurs heures. Cette opération est évidemment moins commode que la

dessication à l'étuve, mais elle offre plus de garanties au point de vue de l'exactitude du dosage.

γ) Extraction au Soxhlet.

Wagner recommande d'employer 100 cc. d'acétone pour 1 gramme d'engrais. Avec le soxhlet, la rectification continue du solvant permet d'employer une quantité d'acétone bien moindre.

Nous avons calculé (et constaté) qu'avec 60 cc. d'acétone, une extraction de deux heures et demie (avec un siphonnage par 4-5 minutes) convient *dans tous les cas*, même les plus défavorables.

On aura mis dans la douille, 10 gr. d'engrais s'il est pauvre (c'est-à-dire s'il contient moins de 5 % d'azote dicyandiamidique) 5 grammes d'engrais s'il contient 5 à 10 %, et 2 grammes ou 1 gramme suivant teneur, pour les produits contenant plus de 10 % d'azote dicyandiamidique (ce qui est rare).

On concentre ensuite l'extrait acétonique (en s'aidant du vide pour hâter l'opération). Puis on reprend par l'eau.

b) *Prélèvement de la solution de dicyandiamide.*

Ici une remarque particulière s'impose.

Cochet a signalé, avec raison, que les conditions optima du dosage étaient d'avoir 0 gr. 050 d'azote de la dicyandiamide dans une prise d'essai diluée à 100 cc.

Il convient donc de connaître d'avance, *approximativement*, la dose de dicyandiamide que l'engrais peut contenir.

On y parvient aisément si on connaît les doses des autres formes d'azote. On a donc :

Azote de la dicyandiamide = Azote total — (azote de la cyanamide + azote insoluble + azote de l'urée + azote de la guanilylurée + azote ammoniacal).

C'est pourquoi, entre autres, le dosage de la dicyandiamide doit être effectué le dernier.

Connaissant « approximativement » la teneur en dicyandiamide du produit, on règle la pesée initiale, la dilution de l'extrait acétonique et la prise d'essai subséquente, pour se trouver dans les conditions optima.

Pour faciliter ce travail, nous avons dressé un petit tableau qu'on pourra consulter dans tous les cas (voir plus loin à : *mode opératoire adopté*).

c) *Immersion dans l'eau glacée.*

Le verre où le précipité doit se former, est plongé, suivant Cochet, pendant une demi heure dans un bain d'eau à 0°-5°. Nous avons remarqué qu'il ne suffisait pas de contrôler la température du bain. Il arrive souvent, en effet, qu'il y a un écart de 5° à 7° entre la température du bain et celle des liquides contenus dans le verre, et cela parfois, pendant vingt minutes.

Or, il faut que le milieu même où le précipité prend naissance, soit maintenu à moins de + 5°, pendant au moins une demi-heure.

L'équilibre de température ne se fait guère qu'au bout d'un quart d'heure au minimum, en agitant bien. De sorte que l'immersion totale du verre dans le bain glacé, doit toujours se prolonger au moins trois quarts d'heure. D'ailleurs un excès dans ce sens, n'est nullement nuisible.

3° MODE OPÉRATOIRE ARRÊTÉ.

Les diverses remarques précédentes nous ont conduit à modifier et à compléter le mode opératoire proposé par Cochet.

Voici celui auquel nous nous sommes arrêté et que nous tenons à donner en détail (Tout le succès de cette méthode repose, en effet, nous l'avons remarqué, sur une observance rigoureuse des moindres détails de la technique).

Le dosage de la dicyandiamide doit se faire en dernier.

Connaissant l'azote total et les autres formes d'azote, on fait la différence :

Azote total — (azote de la cyanamide + azote de l'urée + azote de la guanylurée + azote ammoniacal + azote insoluble), qui donne « *approximativement* », la dose d'azote à l'état de dicyandiamide.

a) *Pesée.*

Si la dose d'azote dicyandiamidique supposée, est d'environ :

0,25 %	peser		20 gr.	d'engrais.
0,50 à 5 %	peser		10 gr.	—
10 %	peser		5 gr.	—
supérieure à 10 %	peser :	2 gr. ou même	1 gr.	d'engrais.

b) *Dessication.*

L'engrais introduit dans une capsule, est soumis à l'action du vide sulfurique pendant deux ou trois heures, si son

humidité est assez faible. S'il est très humide, il sera bon de l'y laisser une nuit. Cette durée pourra être modifiée, suivant la qualité du vide dont on dispose.

c) *Extraction.*

Introduire la prise dans la cartouche du Soxhlet. Mettre dans le petit ballon de l'appareil 60 cc. d'acétone pure et sèche. (On conserve l'acétone dans un flacon bouché à l'émeri, sur du $\text{CO}^3 \text{K}^2$ préalablement desséché, pulvérisé, calciné à basse température; pour l'emploi, décanner la quantité d'acétone nécessaire).

Extraire pendant deux heures et demie (un siphonnage par cinq minutes environ).

L'extrait est ensuite concentré dans la fiole même, en s'aidant d'un vide léger à la trompe, la fiole étant plongée dans l'eau tiède. Effectuer cette opération avec prudence, sans trop pousser le vide, afin de ne pas avoir d'entraînements, ni de soubresauts. En quelques minutes, la majeure partie du solvant est évaporée. On concentre jusqu'à 2-3 cc. En général, le résidu a un aspect huileux brun.

d) *Prélèvement de la solution de dicyandiamide (1).*

Le résidu de l'extrait acétonique (cas d'un engrais) est repris par l'eau distillée, tiède de préférence (afin de faciliter la dissolution de la dicyandiamide qui n'est que lentement

(1) S'il s'agit de *dicyandiamide pure*, peser environ 1 gr. 5 de ce produit, qu'on dissout dans 500 cc. d'eau. On prélève 25 cc. = 50 milligrammes d'azote dicyandiamidique. On ajoute 3 cc. de $\text{NO}^3 \text{Ag}$ à 5 % et 72 cc. d'eau distillée pour parfaire les 100 cc. nécessaires. On ajoute 100 cc. d'acide picrique saturé, etc.... Le reste du dosage, comme ci-dessous.

soluble à froid). Refroidir et introduire dans un ballon dont la contenance dépend de la richesse présumée de l'engrais en dicyandiamide, et est indiquée dans le tableau ci-dessous (colonne 3) :

AZOTE de la dicyandiamide 0/0 compté approxim. par différence (1)	Poids d'engrais à prendre pour l'extraction (2)	Reprendre par H ₂ O et compléter à : (3)	Filtrer et prélever : (4)
0 25	20 gr.	110 cc.	100 cc.
0,5	10 gr.	110 cc.	100 cc.
1,0	10 gr.	200 cc.	100 cc.
2,5	10 gr.	500 cc.	100 cc.
5,0	10 gr.	1000 cc.	100 cc.
10,0	5 gr.	1000 cc.	100 cc.
plus de 10,0	2 ou 1 gr.	variable (1)	100 cc.

e) Précipitation.

Compléter comme il est indiqué ci-dessus, filtrer (2). Prélever 100 cc. *dans tous les cas*; introduire dans un verre de 500 cc. (cylindrique). Ajouter 2 à 3 cc. de nitrate d'argent à 5 % (3). Puis, dans tous les cas, 100 cc. de solution saturée d'acide picrique. (On a donc, dans tous les cas, 202 à 203 cc. de volume total). Agiter une ou deux minutes.

Placer ensuite le verre dans un bain d'eau glacée préparé ainsi : le verre étant posé au centre d'une casserole métallique cylindrique, l'entourer de glace pilée, qu'on arrose

- (1) S'arranger, en tout cas, pour avoir 0 gr. 050 d'azote dicyandiamidique dans 100 cc. de filtrat.
- (2) Sur une portion du filtrat, on peut rechercher qualitativement la dicyandiamide, en ajoutant du nitrate d'argent en solution nitrique. Il doit se former un précipité blanc, en présence de dicyandiamide.
- (3) Si, à ce moment, il se forme un précipité, le dosage doit être recommencé, en séchant davantage l'engrais et l'acétone.

avec de l'eau, de telle façon que le niveau des liquides dans la casserole et dans le verre, soit à peu près le même.

Mettre un thermomètre dans le verre, et attendre que la température, *dans le verre*, soit descendue au-dessous de $+ 5^{\circ}$. *A partir de ce moment, compter une demi-heure au moins.* Agiter souvent avec le thermomètre.

f) *Filtration, lavage, dessiccation.*

Au bout de ce temps, sortir le verre du bain glacé, et filtrer sur un creuset de Gooch bien préparé et taré à l'avance (séché à poids constant), en s'aidant du vide. (Le creuset est maintenu par une bague de caoutchouc, dans un petit entonnoir cylindrique fixé sur une fiole à vide).

Filtrer vite. Maintenir le verre dans la glace, entre les affusions.

Achever de faire tomber le précipité (*et laver ce dernier sur le Gooch* avec 100 cc. d'eau distillée saturée de complexe provenant d'une opération précédente (on en broie dans un mortier de verre avec de l'eau distillée). Cette solution, au moment de l'usage, sera filtrée et refroidie à $+ 5^{\circ}$, comme le contenu du verre lui-même.

Enfin laver deux fois à l'éther, et porter une demi-heure à l'étuve à $100-110^{\circ}$. Peser.

g) *Calcul.*

Soit P le poids du complexe.

On le majore de 0 gr. 088. Soit P', le poids ainsi corrigé.

La dicyandiamidé du complexe est égale à :

$$0,33357 \times P' (1)$$

(1) Le complexe contient 22,2 % d'azote et 21,4 % d'argent. Un gramme de dicyandiamide, donne 3 gr. 333 de complexe.

L'azote dicyandiamidique du complexe vaut :

$$0,22238 \times P'$$

On ramène ensuite en % de produit initial, en tenant compte dans chaque cas particulier des prises et des dilutions.

Conclusions :

Au cours de nos essais sur le dosage de la dicyandiamide, nous avons remarqué que la méthode Cochet, qui paraît être la meilleure pour ce dosage, présente quelques imperfections. Nous avons amélioré certains points très importants de la méthode, en particulier : obtention d'acétone anhydre (sur carbonate de potassium sec au lieu du sodium...), dessiccation de l'engrais au vide (car à l'étuve une partie de la cyanamide se polymérise en dicyandiamide), conditions de l'extraction acétonique et des prélèvements (que la méthode ne précise pas), immersion dans l'eau glacée, etc...

Moyennant ces quelques perfectionnements la méthode permet de doser la dicyandiamide avec exactitude si l'on a soin de suivre scrupuleusement les indications du mode opératoire précis auquel nous nous sommes arrêté.

VI bis. — DOSAGE INDIRECT DE L'AZOTE DE LA DICYANDIAMIDE

1° REMARQUES.

A l'origine des travaux sur la cyanamide (c'est-à-dire, bien avant l'existence de la méthode précédemment décrite) on dosait la dicyandiamide, *indirectement*, par le procédé Caro.

M. Brioux a montré les points faibles du procédé (qui, à vrai dire, le rendent inapplicable), et a publié (bibliographie n° 2) une méthode nouvelle, tirée du procédé Caro primitif, permettant le dosage indirect de la dicyandiamide.

Le *principe* de cette méthode est le suivant :

Si, dans un mélange de cyanamide calcique et de dicyandiamide en solution dans l'eau, on ajoute du nitrate d'argent en présence d'un excès *de potasse*, il se forme un précipité brun, entraînant tout l'azote cyanamidique et dicyandiamidique. Si, après filtration et lavage, on fait un Kjeldhal sur le précipité, on obtient un chiffre d'azote, dont il suffira de retrancher l'azote de la cyanamide, dosé à part, pour avoir celui de la dicyandiamide.

D'où :

2° MODE OPÉRATOIRE DU PROCÉDÉ CARO, MODIFIÉ PAR BRIOUX

1 gr. de cyanamide industrielle, est maintenu en contact avec 250 cc. d'eau, pendant deux à trois heures. On filtre, on prélève 100 cc. = 0 gr. 4.

(Le début du dosage est donc absolument identique à celui du dosage de la cyanamide seule).

Cette prise est additionnée de 20 cc. de nitrate d'argent à 5 %, puis de 20 cc. de potasse à 10 %. Après repos, on filtre le précipité sur Berzélius. On lave à l'eau froide jusqu'à disparition d'alcalinité. On fait un Kjeldhal sur le filtre et son contenu (avec $\text{SO}^4 \text{ Cu}$ comme catalyseur).

On termine comme d'ordinaire.

3° CRITIQUES.

a) La guanylurée, dans certaines conditions, précipite aussi, plus ou moins complètement, par $\text{NO}^3 \text{ Ag}$ en présence de potasse.

Ainsi, un sel pur de guanylurée, (*seul en solution*) précipite *intégralement*, par $\text{NO}^3 \text{ Ag} + \text{KOH}$, si la concentration de la solution est voisine de 0,2 %.

La précipitation est beaucoup moins complète, *en présence de cyanamide et de dicyandiamide*. Elle peut être minime, dans un engrais renfermant peu de guanylurée (0,5 % *de l'engrais*).

En tout cas, cette précipitation est *extrêmement variable*, et il ne pourrait en être tenu compte, par un terme soustractif (1).

b) Le précipité de dicyandiamide argentique, est légèrement soluble dans la potasse.

c) Certaines critiques, relevées à propos du dosage de la cyanamide, peuvent encore trouver place ici. (Polymérisation de la cyanamide pendant la digestion aqueuse préalable. D'où surcharge de dicyandiamide).

(1) Il y a lieu de noter, que le procédé CARO-BRIOUX, avait été étudié sur des produits en général exempts de guanylurée.

Conclusions :

Au cours des précédents essais sur le dosage indirect de la dicyandiamide, nous avons trouvé en défaut la méthode Caro-Brioux, quand on est en présence de guanylurée. Elle est nettement inapplicable dans ce cas.

Par contre, elle nous a donné des résultats suffisamment précis pour des produits exempts de guanylurée (1).

(1) Il existe encore d'autres méthodes de dosage de la dicyandiamide. Exemple : Précipitation par le nitrate d'argent en milieu nitrique (KAPPEN). Elles comportent de nombreuses causes d'erreur, qui les ont fait rejeter depuis longtemps.

TROISIÈME PARTIE

Etudes agronomiques sur les dérivés de la Cyanamide

PLAN :

- I. — ETUDE DU POUVOIR ABSORBANT DU SOL, VIS-A-VIS DE L'URÉE, DE LA DICYANDIAMIDE, DE LA GUANYLURÉE.
- II. — NITRIFICATION DES ENGRAIS URÉIQUES DANS LE SOL.
- III. — ESSAIS SUR LA VALEUR FERTILISANTE DE LA CYANAMIDE, DE SES DÉRIVÉS, ET DES ENGRAIS URÉIQUES EN GÉNÉRAL.

Notre but dans cette troisième partie est d'étudier quelques grands problèmes d'ordre agronomique concernant la cyanamide et ses dérivés.

Certains de ces problèmes n'ayant encore jamais fait l'objet de recherches, nous pensons avoir l'occasion de fixer plusieurs points intéressants.

Ces recherches d'ailleurs n'étaient pas possibles tant qu'on ne possédait pas de méthodes de dosage sûres des diverses substances envisagées. Elles le sont désormais.

Ces essais n'ont pas la prétention d'épuiser la question. Nous pensons qu'ils constitueront un point de départ destiné à faciliter des recherches ultérieures.

NOTA. — La troisième série d'essais (sur la valeur fertilisante de la cyanamide et de ses dérivés) a été effectuée en collaboration avec M. Brioux.

TROISIÈME PARTIE

Etudes agronomiques sur les dérivés de la Cyanamide

1. — *ETUDE DU POUVOIR ABSORBANT DU SOL VIS-A-VIS DES DÉRIVÉS DE LA CYANAMIDE*

On sait que certains dérivés de la cyanamide sont toxiques pour les végétaux. On sait, d'autre part, que les engrais à base de cyanamide peuvent renfermer (ou produire au contact du sol) ces dérivés toxiques. Il est donc très intéressant de savoir si ces dérivés sont retenus par le sol et ce qu'ils y deviennent.

Nous étudierons en particulier le cas de la dicyandiamide et de la guanylurée (ces études n'ayant jamais été faites). Nous ferons également quelques essais concernant l'urée bien que nous sachions déjà qu'elle se transforme rapidement dans le sol en ammoniacque (Bibliographie n° 20).

Nos essais porteront à la fois sur terre acide et sur terre neutre ou très peu calcaire : 2 ‰ de $\text{CO}^3 \text{ Ca}$.

1° **Etude du pouvoir absorbant vis-à-vis de l'urée.**

a) Principe du mode opératoire.

On met la terre en contact pendant quelques heures avec la solution d'urée. On dose l'urée retrouvée dans le filtrat. Connaissant la dose introduite, on en déduit par différence, la quantité d'urée retenue par la terre.

b) *Mode opératoire.*

50 grammes de terre sont placés dans un tube de verre de deux centimètres de diamètre, terminé en pointe et obturé par un tampon de coton. On arrose la terre avec 50 cc. d'une solution d'urée à 1 %.

On prélève 20 cc. du filtrat. On ajoute de la soude à 50 % jusqu'à alcalinité (en présence de phtaléine). On complète à 100 cc. On agite. On filtre et prélève 10 cc. du filtrat. On ajoute 30 cc. d'acide acétique glacial, 5 cc. de xanthidrol à 5 % dans l'alcool méthylique, etc...

(Pour la suite du dosage, se reporter aux indications données en deuxième partie, au dosage de l'urée).

c) *Résultats.*

On a donc introduit, dans les 50 grammes de terre, 0 gr. 500 d'urée. On retrouve dans le filtrat :

α) *Pour la terre acide* : 0 gr. 375 d'urée.

Donc : urée retenue par 50 gr. de terre = 0 gr. 125, soit 25 % de l'urée introduite.

β) *Pour la terre neutre* : 0 gr. 420 d'urée.

Donc : urée retenue par 50 gr. de terre = 0 gr. 080, soit 16 % de l'urée introduite.

d) *Remarque.*

On sait avec quelle facilité l'urée s'hydrolyse en ammoniac dans le sol. Au cours du contact de la solution d'urée avec la terre, on a donc pu perdre une partie de l'urée transformée en ammoniac. (Cette dernière, fortement retenue par le pouvoir absorbant du sol). Et cette quantité d'urée a été, à tort, comptée comme retenue par absorption.

Les chiffres 25 % et 16 % seraient donc trop élevés.

Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons essayé de supprimer cette action hydrolysante, dûe certainement à une activité bactériologique, en chloroformant au préalable, la terre soumise à l'essai.

D'où :

e) *Nouveau mode opératoire.*

50 grammes de terre sont mis à macérer dans une capsule avec 100 cc. d'eau chloroformée, renfermant 0 gr. 500 d'urée. On laisse la macération se poursuivre deux heures. On filtre. On prélève 20 cc. du filtrat qu'on neutralise par la soude. On complète à 50. On filtre à nouveau si c'est nécessaire. On prélève 10 cc., où on dose l'urée, comme précédemment par le xanthidrol.

f) *Nouveaux résultats.*

α) *Pour 50 grammes de terre acide*, on retrouve 0 gr. 440 d'urée. Donc ces 50 grammes de terre ont retenu 12 % de l'urée introduite.

β) *Pour 50 gr. de terre neutre*, on retrouve 0 gr. 462 d'urée. Donc ces 50 grammes de terre ont retenu 7,6 % de l'urée introduite.

Ces nouveaux chiffres, beaucoup plus faibles que les précédents, semblent bien indiquer que la cause d'erreur soupçonnée ci-dessus est entrée en jeu.

Il n'est d'ailleurs pas illogique de penser que le traitement à l'eau chloroformée n'a pas complètement empêché l'hydrolyse de l'urée; et que, en réalité, le pouvoir absorbant du sol, vis-à-vis de l'urée est très faible ou même nul.

g) *Conclusion.*

Cet essai, bien que n'apportant pas un résultat décisif, permet d'admettre que le *pouvoir absorbant des sols, acides ou neutres, est faible ou même nul, vis-à-vis de l'urée.*

La conduite de l'essai fut rendue peu aisée, par la facilité avec laquelle l'urée se transforme en ammoniacque, sous de nombreuses causes.

D'ailleurs, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, cette question ne présente qu'un intérêt secondaire, puisque, dans la pratique, l'urée ne subsiste pas au delà de quelques heures dans le sol, et s'y transforme rapidement en ammoniacque.

2° Etude du pouvoir absorbant vis-à-vis de la dicyandiamide.

Des essais analogues, furent effectués avec de la dicyandiamide libre.

a) *Mode opératoire.*

50 grammes de terre introduits dans un tube à pointe, sont arrosés avec 50 cc. de solution de dicyandiamide libre à 1 %. La filtration achevée, on prélève 10 cc. On ajoute 3 cc. de nitrate d'argent à 5 %, 87 cc. d'eau et 100 cc. d'acide picrique saturé, etc... (voir, en deuxième partie, au dosage de la dicyandiamide).

b) *Résultats.*

On a introduit 0 gr. 500 de dicyandiamide. On retrouve dans le filtrat :

α) *Terre acide* : 0 gr. 500 de dicyandiamide. La terre n'a donc rien retenu.

β) *Terre neutre* : 0 gr. 431 de dicyandiamide. Les 50 gr. de terre ont donc retenu 0 gr. 069 de dicyandiamide, soit 13,6 % de la quantité introduite.

c) *Conclusion.*

Dans cet essai nous avons montré que :

Le pouvoir absorbant des *terres acides* est nul vis-à-vis de la dicyandiamide.

Le pouvoir absorbant des *terres neutres* est faible vis-à-vis de la dicyandiamide.

(Nous verrons plus loin, que, malgré cette aptitude à passer dans les sous-sols, la dicyandiamide exerce néanmoins une action toxique sur la végétation au début de la vie végétale surtout, et, par conséquent, dans les cas où les semailles suivent de près l'enfouissement de cette substance).

3° **Etude du pouvoir absorbant vis-à-vis de la guanylurée.**

A) PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS

(avec faible dose de guanylurée)

a) *Mode opératoire.*

Il est identique aux précédents :

100 grammes de terre, placés dans un tube à pointe sont arrosés avec 100 cc. de solution de sulfate de guanylurée à 1 %. Le passage dure deux à trois heures.

On prélève 50 cc. de filtrat. Et on y dose la guanylurée : on rend alcalin par quelques gouttes de soude à 10 % en présence de phtaléine. On complète à 55 cc. On agite, filtre pour séparer les phosphates que la soude a précipités,

et prélève 50 cc. de filtrat. On rend acide, on concentre au bain-marie, on ajoute 2 grammes de mannite, 20 cc. de réactif au nickel, 5 cc. 2 de soude à 10 %, etc... (voir, en deuxième partie, au dosage de la guanylurée).

b) *Résultats.*

Sulfate de guanylurée introduit : 1 gramme.

α) *Terre acide* : On retrouve 0 gr. 040 de sulfate de guanylurée (tous calculs faits).

Donc 100 grammes de terre ont retenu : 0 gr. 960 de sulfate de guanylurée, soit 96 % de la dose introduite.

β) *Terre neutre* : On retrouve 0 gr. 013.

Donc, 100 grammes de terre ont retenu 0 gr. 987 de sulfate de guanylurée, soit 98,7 % de la dose introduite.

c) On peut donc dire, que *dans ces conditions*, 100 gr. de terre ont à peu près retenu, 1 gramme de sulfate de guanylurée, c'est-à-dire *la totalité de ce que l'on a introduit*.

B) DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS

(avec dose plus forte de guanylurée)

a) *Mode opératoire.*

100 grammes de terre sont arrosés avec 100 cc. de solution de sulfate de guanylurée à 3,317 % (correspondant à 2 % de base libre).

On opère comme précédemment.

b) *Résultats.*

Sulfate de guanylurée introduit : 3 gr. 317.

α) *Terre acide* : On retrouve 2 gr. 008. Donc, 100 gr.

de terre ont retenu : 1 gr. 309 de sulfate de guanylurée.

β) *Terre neutre* : On retrouve 2 gr. 017. Donc, 100 gr. de terre ont retenu : 1 gr. 300 de sulfate de guanylurée.

Soit environ, dans les deux cas, 39 à 40 % du sulfate de guanylurée introduit.

C) CAS PARTICULIER

Cas d'une terre très calcaire (104 0/100 de $\text{CO}^3 \text{Ca}$).

Des essais préliminaires, nous ont montré que le pouvoir absorbant est beaucoup plus faible que pour les terres acides ou neutres.

Essai : 100 grammes de cette terre sont arrosés avec 100 cc. de sulfate de guanylurée (à 0,8 %). On retrouve : 0 gr. 100 de sulfate de guanylurée. *Donc* : 100 grammes de terre très calcaire, ont retenu 0 gr. 700 de sulfate de guanylurée seulement.

D) CONCLUSIONS

Dans cet essai, nous avons montré que le pouvoir absorbant des terres vis-à-vis du sulfate de guanylurée est, en général, assez élevé.

a) *Terres acides ou neutres* (pouvoir à peu près égal) 100 grammes de terre, retiennent environ 1 gr. 300 de sulfate de guanylurée.

b) *Terres calcaires* (100 0/100 de $\text{CO}^3 \text{Ca}$). Pouvoir absorbant moitié moindre : 100 grammes de terre, retiennent environ 0 gr. 700 de sulfate de guanylurée.

E) REMARQUE SUR LA STABILITÉ
DU COMPLEXE ABSORBANT DE GUANYLURÉE

a) *Principe de l'essai.*

Les terres précédentes (acide et neutre), traitées par les solutions de sulfate de guanylurée, sont arrosées, *quelques jours après*, avec 100 cc. d'eau distillée pendant quelques heures. On dose la guanylurée dans le filtrat.

Dans chaque cas, on retranche naturellement, la petite quantité de guanylurée non absorbée, mais retenue par capillarité.

b) *Résultats.*

α) *Terre acide* : On ne retrouve rien. *L'eau pure ne déplace pas la guanylurée fixée.*

β) *Terre neutre* : On retrouve 0 gr. 137 de sulfate de guanylurée, repris à la terre par 100 cc. d'eau, soit 13,7 % *de la quantité fixée.*

c) *Conclusion.*

Au cours de cet essai, nous avons montré que le complexe absorbant formé par la terre acide, est plus stable, que le complexe formé par la terre neutre. Autrement dit, *la guanylurée est plus fortement retenue par la terre acide que par la terre neutre.*

d) *Remarque.*

Le même essai a été effectué avec de l'eau salée. On sait, en effet, que l'eau salée déplace certaines substances même très fortement absorbées par les sols.

On a opéré avec Na Cl demi-normal.

L'eau salée a été introduite après le traitement à l'eau distillée. Voici, ce que nous avons obtenu :

α) *Terre acide* : On retrouve 0 gr. 424 de sulfate de guanylurée. Soit donc : 42 % de la quantité primitivement fixée.

β) *Terre neutre* : On retrouve 0 gr. 585 (sur les 0 gr. 863 qui restaient après le traitement à l'eau distillée, soit : déplacement par l'eau salée seule, 67 % de ce qui restait fixé). Au total : déplacement par l'eau pure et l'eau salée : 81 % de la quantité fixée primitivement.

Donc : L'eau salée (1) déplace plus de guanylurée que l'eau pure.

Mais, quand même, la terre acide en abandonne notablement moins que la terre neutre. Ce qui confirme que la fixation de la guanylurée en terre acide est plus stable qu'en terre neutre.

4° Etude du mécanisme de la fixation du sulfate de guanylurée.

On sait que l'urée se transforme rapidement dans le sol en ammoniacque. On sait également, que la dicyandiamide subsiste inaltérée pendant longtemps dans le sol, et que d'ailleurs le pouvoir absorbant du sol, vis-à-vis d'elle, est nul.

Quant aux sels de guanylurée, le pouvoir absorbant se manifestant très énergiquement pour les maintenir longtemps dans la couche arable, il peut être intéressant de connaître le mécanisme de cette fixation.

a) Hypothèse.

Nous supposons qu'on doit avoir la réaction suivante :

(1) L'eau salée déplace beaucoup de fer dans la terre acide, et pas du tout dans la terre neutre.

Sulfate de guanylurée + Ca (du sol) = $\text{SO}_4 \text{ Ca}$ + guanylurée libre (*retenue*).

b) *Mode opératoire.*

α) *Principe.* — On met la terre en contact avec une solution de sulfate de guanylurée. On dose la chaux et les sulfates dans le filtrat.

β) *Réalisation :*

On met 100 grammes de terre en contact pendant quatre heures avec une solution de sulfate de guanylurée contenant ce que cette prise d'essai est capable de retenir par absorption (ou même un *léger excès*). Cette capacité d'absorption a été déterminée précédemment.

D'autre part, on effectue le même essai avec un *grand excès* de sulfate de guanylurée (100 grammes de terre avec 3 gr. 317 de sulfate de guanylurée).

On fait des témoins, avec 100 grammes de terre et 100 cc. d'eau distillée.

c) *Résultats.*

Voici les résultats obtenus (témoins déduits) sur 100 cc. de filtrat (en grammes) :

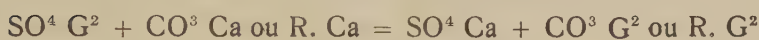
ÉLÉMENTS DOSÉS	Terre calcaire avec faible excès de sulfate de guanylurée	Terres avec grand excès de sulfate de guanylurée	
		Terre acide	Terre neutre
Sulfate de guanylurée retrouvé (non fixé).....	0,100	2,008	2,017
SO_3 contenu dans ce sel non fixé	0,023	0,475	0,482
SO_3 total dosé dans les filtrats.	0,180	0,7425	0,718
Excès de SO_3 provenant de la décomposition du sulfate de guanylurée fixé.....	0,157	0,2675	0,236
CaO déplacée	0,1125	0,1525	0,159
SO_3 qui correspondrait à cette dose de CaO dans $\text{SO}_4 \text{ Ca}$...	0,160	0,2178	0,2271

L'examen de ce tableau, nous montre que les sulfates correspondant à la guanylurée fixée passent dans les filtrats et entraînent une quantité de chaux qui correspond à peu près à la formation de $\text{SO}^4 \text{Ca}$.

En réalité la dose des sulfates trouvés dans les filtrats, est un peu plus élevée (surtout pour la terre acide) que la quantité théorique correspondant à $\text{SO}^4 \text{Ca}$ formé. Cela tient, sans doute, à ce que la réaction au lieu d'être théoriquement :

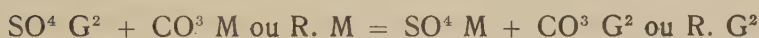


(où G = guanylurée), est, pratiquement :



(où R = radical acide)

Ou encore :



(où M = métal quelconque bivalent)

D'autres bases que la chaux peuvent en effet, entrer en réaction, surtout en ce qui concerne la terre *acide* (pauvre en chaux).

Alors, dans ce cas, la dose de sulfates provenant de la guanylurée fixée, est supérieure à la dose correspondant à la formation de l'unique $\text{SO}^4 \text{Ca}$.

d) Conclusion.

Cette réserve faite, on peut donc admettre ainsi que nous l'avions supposé que le sulfate de guanylurée se dédouble au contact de la chaux du sol, en $\text{SO}^4 \text{Ca}$ et guanylurée libre (ou un sel d'acide faible) retenue physico-chimiquement (comme l'ammoniaque) par le pouvoir absorbant du sol.

Le problème se modifie donc quelque peu, et peut se

ramener à l'étude du pouvoir absorbant du sol vis-à-vis de la guanylurée libre (ou d'un sel d'acide faible).

Nous étudierons rapidement, le premier de ces cas.

5° Etude du pouvoir absorbant du sol vis-à-vis de la guanylurée libre.

a) Préparation d'une solution de guanylurée titrée.

Le sulfate de guanylurée pur à 2 H^2O , contient 29 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ et 60,3 % de guanylurée-base.

On prend 8 gr. 292 de sulfate de guanylurée cristallisé (contenant donc, 5 grammes de guanylurée-base). On introduit dans un ballon de 250 cc. avec un peu d'eau. Après dissolution, on ajoute 153 cc. d'eau de baryte saturée (dont 10 cc. précipitent 0 gr. 157 $\text{SO}^4 \text{H}^2$) afin d'insolubiliser complètement le radical SO^4 et de libérer entièrement la base, sans toutefois qu'il y ait excès de baryte.

Effectuer cette précipitation à froid (à chaud, la guanylurée n'est pas stable). Compléter à 250. Agiter. Filtrer le lendemain. Dans une portion du filtrat, ajouter $\text{SO}^4 \text{H}^2$: pas de précipité. Donc, pas d'excès de baryte. Dans une autre portion, ajouter BaCl^2 : pas de précipité. Donc, pas d'excès de sulfate de guanylurée. Le filtrat contient donc, de la guanylurée pure et libre, à la concentration de 2 %.

b) Conduite de l'essai.

On prendra la terre acide et la terre neutre qui ont déjà servi aux essais précédents. On mélangera 100 grammes de chaque terre, avec 100 cc. de solution de guanylurée libre à 2 %. On laissera en contact quatre heures. On filtrera et on dosera la guanylurée dans le filtrat.

A titre de comparaison, on mettra en contact 100 grammes de terre avec 100 cc. de sulfate de guanylurée à 3,317 % (correspondant à 2 % de guanylurée libre).

Nota. — La guanylurée libre dissout de l'humus. Le filtrat est brun (alors que pour le sulfate de guanylurée, il est complètement incolore). On sépare cet humus en rendant acide, la solution. Le filtrat, d'ailleurs, reste quand même légèrement coloré, bien que ne contenant ni humates, ni sels ferreux, ni sels ferriques. Cela tient à ce que l'*acide humique* est légèrement soluble dans les solutions faiblement acides. Après filtration on ajoute de la soude en présence de phtaléine, etc... (comme pour le dosage de la guanylurée).

c) Résultats.

α) *Guanylurée libre* : guanylurée introduite : 2 grammes.
Base retrouvée dans 100 cc. de filtrat :

— *Terre acide* : 0 gr. 670. D'où : base retenue par 100 grammes de terre : 1 gr. 33, soit 66,5 % de la base introduite.

— *Terre neutre* : 1 gr. 350. D'où : base retenue par 100 grammes de terre : 0 gr. 650, soit 32,5 % de la base introduite.

β) *Sulfate de guanylurée* : Calculons tous les résultats en base libre : Guanylurée introduite : 2 grammes. Base retrouvée dans 100 cc. de filtrat :

— *Terre acide* : 1 gr. 210. D'où : base retenue par 100 grammes de terre : 0 gr. 790, soit 40 % de la base introduite.

— *Terre neutre* : 1 gr. 216. D'où : base retenue par 100 grammes de terre : 0 gr. 784, soit 39 % de la base introduite.

d) *Conclusions.*

Dans cet essai nous avons montré que, vis-à-vis du sulfate de guanylurée, la terre neutre et la terre acide manifestent à peu près le même pouvoir absorbant (ainsi d'ailleurs que nous l'avions déjà vu); 100 grammes de terre, fixent 1 gr. 300 de sel.

Nous avons montré également que, vis-à-vis de la guanylurée libre, les terres acide et neutre, manifestent un pouvoir absorbant différent entre elles, et plus élevé que pour le sulfate de guanylurée (cas d'une terre acide).

100 grammes de terre acide fixent 1 gr. 33 de base (correspondant à 2 gr. 20 de sulfate de guanylurée).

100 grammes de terre neutre fixent 0 gr. 65 de base (correspondant à 1 gr. 078 de sulfate de guanylurée) (1).

*
**

6° *Conclusions générales :*

Les essais que nous avons effectués concernant le pouvoir absorbant du sol vis-à-vis des dérivés de la cyanamide nous ont amené à établir les points suivants :

1) *Le pouvoir absorbant des sols est très faible ou même nul vis-à-vis de l'urée (qui s'y transforme d'ailleurs rapidement en ammoniacque).*

(1) Le pouvoir absorbant de la terre neutre n'est pas plus élevé, vis à vis de la guanylurée libre, que vis à vis de son sel. Au contraire, la terre acide, retient plus de guanylurée libre (base) que de sel de guanylurée. L'excédent ne provient sans doute pas, d'un plus grand pouvoir absorbant, mais d'une réaction de neutralisation réciproque, donnant, au sein des colloïdes désaturés, un composé insoluble (donc retenu); cette réaction s'ajouterait à la réaction ordinaire d'absorption.

2) *Le pouvoir absorbant des sols acides est nul vis-à-vis de la dicyandiamide.*

3) *Le pouvoir absorbant des sols neutres est faible vis-à-vis de la dicyandiamide.*

4) *Le pouvoir absorbant des sols acides ou neutres est assez élevé vis-à-vis des sels de guanylurée (1 gr. 300 de sulfate de guanylurée sont retenus par 100 grammes de terre).*

5) *Le pouvoir absorbant des sols calcaires est moins élevé que celui des terres acides ou neutres vis-à-vis des sels de guanylurée. (0 gr. 700 de sulfate de guanylurée sont retenus par 100 grammes de terre).*

6) *Le complexe absorbant formé entre une terre acide et un sel de guanylurée est plus stable que le complexe formé entre une terre neutre et un sel de guanylurée.*

7) *Le sulfate de guanylurée au contact de la chaux du sol, se dédouble en sulfate de chaux et guanylurée libre retenue par le pouvoir absorbant du sol.*

8) *Le pouvoir absorbant du sol pour la guanylurée libre est plus élevé que pour un sel de guanylurée. En outre, un sol acide fixe plus de guanylurée libre qu'un sol neutre.*

II. — NITRIFICATION DES ENGRAIS URÉIQUES DANS LE SOL

1° REMARQUE PRÉLIMINAIRE.

La cyanamide calcique, on le sait, se transforme plus ou moins rapidement dans le sol en ammoniacque, qui nitrifie ensuite.

On sait aussi que la cyanamide peut renfermer (ou donner sous certaines influences) divers dérivés, dont les plus importants sont : l'urée, la guanylurée, des dérivés ammoniacaux, la dicyandiamide.

L'urée se transforme intégralement en moins de deux jours en ammoniacque, qui nitrifiera par la suite (comme d'ailleurs les sels ammoniacaux issus de la cyanamide).

Nous n'étudierons donc que la nitrification de la guanylurée et de la dicyandiamide.

2° CONDUITE DES ESSAIS.

La terre employée est une terre légèrement acide (besoin en chaux, ou indice Hutchinson-Mac Lennan : 0,036 ‰).

On prélève pour chaque pot, 400 grammes de terre qu'on additionne de 1 gr. 5 de $\text{CO}^3 \text{Ca}$ (ce qui donne à la terre un taux de $\text{CO}^3 \text{Ca}$ de 3,75 ‰ c'est-à-dire, propre à une bonne nitrification). On amène l'ensemble, à une humidité de 18 %.

Le pot n° 1 ne recevra pas d'engrais (Pot témoin).

Le pot n° 2 recevra 1 gr. 578 de $\text{SO}^4 (\text{NH}^4)^2$ à titre de comparaison.

Le pot n° 3 recevra 1 gramme de sulfate de guanylurée.

Le pot n° 4 recevra 0 gr. 506 de dicyandiamide.

De telle sorte que chaque pot (sauf le n° 1) recevra exactement la même dose d'azote, soit : 0 gr. 330.

Ces diverses substances seront introduites dans la terre à l'état de solution, dans la quantité d'eau nécessaire pour amener l'humidité à 18 %.

Une fois le mélange rendu bien homogène, on porte ces pots dans une étuve maintenue à 28°.

Tous les quatre à cinq jours, on ajoute l'eau nécessaire pour compenser l'évaporation, et on mélange soigneusement la masse.

On fera un premier prélèvement au bout de trente jours, puis ensuite après cinquante jours, et enfin au bout de soixante-dix jours.

On dosera les nitrates formés dans chaque cas.

3° MODE OPÉRATOIRE POUR LE DOSAGE DES NITRATES DANS CES ESSAIS.

Nous insistons sur ces modes opératoires que nous avons établis à la suite d'un certain nombre d'essais préliminaires.

On prélève 50 grammes de terre qu'on introduit dans un ballon de 250 cc. avec 150 à 200 d'eau et 1 gramme d'alun ordinaire pour coaguler les colloïdes (éviter l'emploi de CaCl^2 qui donne de mauvais résultats). Agiter cinq minutes. Compléter, filtrer, prélever 200 cc. de filtrat (= 40 grammes de terre). Concentrer en présence de soude (5 cc. de soude à 5 %) pour chasser l'azote ammoniacal. Eviter de mettre une trop forte dose de soude. La quantité indiquée est un maximum.

Pour les pots 1 et 2, concentrer la solution jusqu'à 50 cc. environ. (Il est bon de s'assurer en tout cas, que tout l'ammoniaque est chassé, en maintenant un papier de tournesol dans la vapeur qui se dégage du ballon).

Pour les pots 3 et 4 (guanylurée et dicyandiamide) il faut, non seulement chasser l'ammoniaque existant, mais provoquer la transformation totale en ammoniaque, de tout ce qui peut s'y transformer sous l'action de la soude à l'ébullition.

A vrai dire, pour la guanylurée, le problème est assez simple, puisque (comme on le sait) cette substance est fortement retenue par le pouvoir absorbant du sol. Donc, dans le filtrat, où l'on veut doser les nitrates, il ne doit pas y avoir de guanylurée, ou très peu. Quant à la dicyandiamide, non retenue par le pouvoir absorbant du sol, le problème est plus complexe, et nous y reviendrons ci-après.

a) *Cas des pots : témoin, avec $\text{SO}^4 (\text{NH}^4)^2$, avec guanylurée.*

Le dosage ne présente plus aucune difficulté, et nous terminons ainsi : (selon Salle).

On introduit le résidu de la concentration précédente, dans un ballon à distiller, avec 2 grammes de zinc en poudre, 1 gramme de sulfate ferreux, 200 cc. d'eau distillée (au maximum) et 50 cc. de lessive de soude à 50 % NaOH (Eviter d'avoir trop de liquide, car il se forme une mousse abondante au début de l'ébullition). Distiller lentement et avec précaution pendant trois quarts d'heure. Recueillir un distillat assez volumineux (on le reçoit dans de l'acide sulfurique N/10). On titre en retour par l'eau de chaux.

Il est bon de faire un essai à blanc pour les réactifs et

spécialement pour la soude. (Nous avons trouvé ainsi dans un essai à blanc 0 gr. 0004 d'azote nitrique, pour 50 cc. de lessive de soude).

Il est facile de ramener ensuite au taux d'azote nitrique par kilo de terre.

b) *Cas particulier du dosage des nitrates, en présence de dicyandiamide (pot n° 4).*

Un premier dosage de nitrates sur l'extrait aqueux du pot n° 4, effectué suivant la technique ci-dessus, n'a pas donné de résultat : le distillat, après être devenu de moins en moins alcalin (distillation progressive de l'ammoniaque issue des nitrates) est redevenu, un peu plus tard, de plus en plus alcalin, au fur et à mesure que le contenu du ballon se concentrait.

La dicyandiamide (que l'on retrouve presque intégralement dans l'extrait aqueux que nous analysons, puisque non retenue par le pouvoir absorbant du sol) serait-elle donc décomposée lentement (et difficilement) en ammoniaque, par la soude concentrée à l'ébullition ?

α) *Pour élucider ce point important, nous avons entrepris l'essai suivant :*

50 cc. d'eau renfermant 0 gr. 200 de dicyandiamide pure, sont additionnés de 10 cc. de NaOH à 50 % et portés à l'ébullition : on constate un dégagement très net d'ammoniaque (odeur, tournesol bleui par la vapeur...). Donc : la dicyandiamide est décomposée (partiellement au moins) en ammoniaque, par la soude concentrée à l'ébullition.

Conséquence : Il faudra éliminer totalement la dicyandia-

mide, avant de doser les nitrates dans l'extrait aqueux du pot n° 4.

Nous avons continué l'essai, de la façon suivante :

Après avoir concentré à petit volume, ce mélange de dicyandiamide et de soude, nous transvasons dans un creuset de platine. On évapore à siccité. On porte au moufle au rouge naissant (à cette température la soude n'est pas volatilisée). Il se produit alors, un nouveau et violent dégagement d'ammoniaque. Ce dégagement se poursuit encore une demi-heure. (Vapeurs alcalines, odeur d'ammoniaque, formation de fines bulles dans la masse en fusion). Après une demi-heure, les vapeurs ne sont plus alcalines, et les bulles ne se forment plus, dans la masse désormais en fusion tranquille.

On dose l'azote dans le résidu : *néant*.

Nous avons donc là, *un moyen de détruire complètement la dicyandiamide* avant de doser les nitrates. (*La simple ébullition avec NaOH, s'est montrée incapable d'amener une destruction complète*). Il suffira donc d'aller à sec en creuset de platine, et de calciner à basse température (rouge naissant) le résidu de la concentration préalable en présence de soude. La calcination devra durer au moins une demi-heure.

β) Il y a lieu de se demander, toutefois, si les nitrates ne peuvent pas subir de pertes, au cours de cette calcination, surtout *en présence de chlorures*.

Nous avons donc effectué les essais suivants :

On évapore à sec, une solution renfermant 0 gr. 500 de $\text{NO}^3 \text{Na}$ (= 0 gr. 082 d'azote) et 5 cc. de soude à 50 % NaOH. Puis on calcine au rouge naissant une demi-heure comme précédemment. Enfin on dose l'azote nitrique suivant

la méthode Salle, sur le résidu. On retrouve 0 gr. 0815 d'azote. Donc : *pas de perte*.

De même en présence de chlorures : On évapore une solution renfermant : 0 gr. 500 de $\text{NO}^3 \text{Na}$, 0 gr. 500 de Na Cl et 5 cc. de Na OH à 50 %. On évapore à sec, on calcine une demi-heure au rouge sombre. On dose les nitrates (méthode Salle) sur le résidu. On retrouve : 0 gr. 0817 d'azote. Donc : *pas de perte*.

Conclusion : La calcination au rouge sombre (naissant) détruira entièrement la dicyandiamide, sans provoquer de pertes sur l'azote nitrique (même en présence de chlorures).

D'où :

γ) *Mode opératoire mis au point pour le dosage des nitrates formés dans le pot n° 4 (dicyandiamide)*.

On commence comme plus haut : 50 grammes de terre sont introduits dans un ballon de 250 cc. avec 150-200 cc. d'eau et 1 gramme d'alun. On agite cinq minutes. On complète, filtre, prélève 200 cc. (= 40 grammes de terre). On ajoute 5 cc. de soude à 50 % NaOH (36° Bé environ). On évapore à sec dans un creuset de platine ou d'argent d'assez grandes dimensions (opérer avec soin et lentement, pour éviter les projections dues au dégagement de fines bulles d'ammoniaque). Calciner au rouge naissant une demi-heure au moins. Vérifier qu'il ne se forme plus de vapeurs alcalines et que la fusion est tranquille. Refroidir, reprendre par de l'eau chaude. Transvaser dans un ballon de distillation. Ajouter 1 gramme de $\text{SO}^4 \text{Fe}$, 2 grammes de zinc en poudre, 50 cc. de soude à 50 %, etc... (Terminer comme plus haut).

Dans ces conditions, *la fin du dosage est très nette et facile à saisir*. (Faire la correction due aux nitrates de l'essai à blanc, comme plus haut).

c) *Remarque.*

Pour éviter cette calcination préalable en présence de soude (cas des nitrates mélangés à la dicyandiamide), on aurait pu doser les nitrates *selon Schloesing*, en introduisant directement l'extrait aqueux (concentré) dans le petit ballon renfermant HCl et FeCl^2 .

Ce procédé est inapplicable ici.

Le volume de NO recueilli, en effet, serait insignifiant (1 ou 2 cc.), (à cause de la faible nitrification en présence de dicyandiamide).

De plus, il se dégage, en même temps que NO , une certaine quantité de gaz carbonique (dû aux carbonates et bicarbonates de l'extrait aqueux) *très difficile* à éliminer par l'introduction d'une pastille de potasse dans la cloche. Nous avons essayé cependant, en utilisant une cloche de petit diamètre, et en détruisant au préalable les carbonates par un traitement acide; (addition d'acide chlorhydrique dans l'extrait aqueux qu'on porte ensuite à 80° , *en évitant bien l'ébullition*, à cause de la destruction possible de nitrates, par les sels ferreux pouvant exister dans l'extrait).

Dans le but de savoir si cette technique occasionne des pertes de nitrates, nous avons effectué l'essai suivant :

5 cc. d'une solution « normale » de nitrate de soude (6 gr. 6 %) titrés selon Schloesing, donnent 90 cc. 5 de NO .

La même prise, additionnée de 5 cc. de $\text{CO}^3 \text{Na}^2$ pur à 10 % et traités par 5 cc. HCl (portée ensuite à 80°), n'a donné, au Schloesing qu'un volume de NO de 80 cc.

Donc, il y a là *une cause de perte importante*.

La destruction préalable des carbonates est à rejeter.

De plus, le dosage manquerait de précision avec d'aussi faibles doses de nitrates. Nous avons dû renoncer à appliquer cette méthode.

4° RÉSULTATS.

Voici les résultats obtenus, exprimés en milligrammes d'azote nitrique par kilo de terre humide (à 18 % d'eau).

Désignation des pots	Au bout de 30 jours	Au bout de 50 jours	Au bout de 70 jours
Témoin sans azote.....	81,8	71,0	87,0
Terre avec sulfate d'ammoniaque	276,8	257,0	194,0
Terre avec sulfate de guanylurée	92,2	65,0	5,0
Terre avec dicyandiamide.....	1,6	6,0	16,0

L'examen de ce tableau suggère quelques remarques :

a) On a eu une dénitrification progressive surtout après cinquante jours, dans les conditions où nous avons opéré (ansi qu'en témoignent les chiffres obtenus pour le sulfate d'ammoniaque).

b) On relève une irrégularité dans le dosage de l'azote nitrique des témoins.

Néanmoins, *ces résultats permettent d'affirmer que :*

a) *La guanylurée* ne nitrifie pas (ou très faiblement au début). Elle est ensuite capable d'entraver considérablement la nitrification spontanée du sol, surtout après quelques se-

maines, ainsi qu'en témoignent les chiffres d'azote nitrique inférieurs à ceux du témoin.

b) *La dicyandiamide* entrave complètement la nitrification spontanée du sol. Cette action empêchante semble légèrement décroître au bout de quelques semaines.

Conclusions :

Les essais que nous avons effectués concernant la nitrification des dérivés uréiques dans le sol nous ont conduit à établir les points suivants :

- 1) *La guanylurée* ne nitrifie pas dans le sol.
- 2) *La présence de la guanylurée* entrave même la nitrification spontanée du sol et peut amener une certaine dénitrification.
- 3) *La dicyandiamide* ne nitrifie pas dans le sol.
- 4) *Elle* entrave également la nitrification spontanée du sol, mais cette action semble décroître peu à peu.

En outre : au cours de ces essais, nous avons été amené à imaginer et à mettre au point une méthode de dosage des nitrates en présence de dicyandiamide. Il n'existait, en effet, aucun procédé permettant de résoudre cette question.

III. — ESSAIS SUR LA VALEUR FERTILISANTE DE LA CYANAMIDE, DE SES DÉRIVÉS ET DES ENGRAIS URÉIQUES EN GÉNÉRAL

1° GÉNÉRALITÉS.

a) *Recherches antérieures. Toxicité de la dicyandiamide.*

Nous avons déjà signalé, au début de cette étude, que l'emploi de la cyanamide comme engrais donnait lieu à des irrégularités et parfois même à des insuccès.

Nous avons vu, d'autre part, combien la cyanamide (et les engrais qui en renferment, ou en dérivent par traitement chimique) peuvent contenir de substances différentes dont l'action fertilisante est également très variée.

Des essais sur la valeur culturale de la cyanamide calcique avaient déjà été entrepris (bien avant la guerre) et en particulier, Immendorff attribuait certains insuccès constatés dans l'action de la cyanamide, à la formation dans le sol, d'une quantité trop forte de dicyandiamide, sous l'influence combinée de l'eau chargée d'acide carbonique, de l'acide humique en excès, et d'une température assez élevée. Pour lui, la dicyandiamide est un toxique vis-à-vis des végétaux.

Quelques auteurs avaient, par contre, émis l'opinion diamétralement opposée, suivant laquelle, non seulement la dicyandiamide n'était pas toxique aux doses où elle peut se former dans le sol, mais pourrait même être utilisée comme engrais.

En 1910, M. Brioux trancha la question par une série d'essais culturaux en pots et en plein champ, qui ne laissèrent aucun doute au sujet de la nocivité de cette substance.

Voici d'ailleurs un extrait des conclusions de M. Brioux.

« Ce corps (la dicyandiamide), incorporé au sol à la dose d'une fumure normale provoque chez les végétaux une altération caractéristique qui s'observe avec la plus grande facilité sur le sarrazin : le bord des feuilles se racornit, et leur extrémité se dessèche. Elles paraissent avoir été légèrement grillées.

« L'action de la dicyandiamide est la même, qu'elle soit apportée à l'état pur, ou qu'elle soit fournie par de la cyanamide altérée. Dans ce dernier cas, les effets nocifs sont généralement moindres, par suite de la moindre proportion de produit toxique pour une même dose d'azote.

« Dans tous nos essais, à dose égale d'azote, la cyanamide altérée a donné des rendements notablement inférieurs à ceux qui sont fournis sous l'influence d'une cyanamide conservée sans altération ».

b) *Nouveaux essais. Nocivité de la guanylurée.*

Nous avons eu l'occasion ces dernières années (en collaboration avec M. Brioux) de reprendre plusieurs séries d'essais en pots pour étudier comparativement l'action des diverses substances azotées dérivées de la cyanamide, et en particulier de l'urée, de la guanylurée (à laquelle beaucoup d'au-

teurs attribuent encore une réelle valeur fertilisante), et aussi, des engrais nouveaux dérivés de la cyanamide.

Nous avons repris également quelques essais sur la di-cyandiamide et les cyanamides altérées.

Dans chaque cas, nous comparons au nitrate de soude et au sulfate d'ammoniaque.

2° PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS : AVEC DOSES D'AZOTE SUPÉRIEURES AUX DOSES CULTURALES.

a) *Conduite des essais :*

Chaque pot, contenant 6 kil. 500 d'une terre sableuse pauvre, additionnée d'un peu de bonne terre de limon des plateaux, reçut 5 grammes de craie pulvérisée pour saturer l'acidité du sol, puis 0 gr. 500 d'acide phosphorique sous forme de superphosphate, et 0 gr. 750 de potasse sous forme de sulfate. L'azote, sous ses diverses formes, fut apporté à la dose de 0 gr. 500 par pot, sauf pour les témoins sans azote.

En cours de végétation, les pots furent maintenus à un taux d'humidité uniforme, par des arrosages journaliers à l'eau de pluie.

Tous les essais furent effectués en double. On conserva le même nombre de pieds dans tous les pots. La récolte fut effectuée après floraison complète (On rassembla les deux pots de chaque essai).

On dosa la matière sèche produite, et le pourcentage d'azote dans chaque récolte.

b) Résultats obtenus avec la moutarde blanche.

POTS	Matière sèche produite	Azote 0/0 de la mat. sèche	Azote total absorbé	Excédent sur le témoin	Az. abs. 0/0 de l'azote introd.(1)
Témoin sans azote.....	9 g. 80	1.47	0 g. 152	»	»
Avec nitrate de soude.....	35 g. 50	2.55	0 g. 907	0 g. 755	75,5 %
Avec sulfate d'ammoniaque...	36 g. 70	2.42	0 g. 889	0 g. 737	73,7 %
Avec cyanamide libre (2)....	27 g. 90	3.33	0 g. 929	0 g. 777	77,7 %
Avec urée.....	35 g. 50	2.40	0 g. 851	0 g. 699	69,9 %
Avec phosphate et nitrate d'urée.....	37 g. 50	2.32	0 g. 868	0 g. 716	71,6 %
Avec sulfate de guanylurée..	10 g. 70	2.27	0 g. 243	0 g. 091	9,1 %
Avec dicyandiamide.....	néant (3).	»	»	»	»
Avec phosphazote (4).....	37 g. 90	1.83	0 g. 692	0 g. 540	54,0 %

c) Résultats obtenus avec le maïs.

POTS	Matière sèche produite	Azote 0/0 de la mat. sèche	Azote total absorbé	Excédent sur le témoin	Az. absorbé 0/0 de l'az. introduit
Témoin sans azote.....	20 g. 90	0,652	0 g. 136	»	»
Avec nitrate de soude.....	83 g. 40	0,944	0 g. 787	0 g. 651	65,1 %
Avec sulfate d'ammoniaque.	93 g. 30	0,815	0 g. 760	0 g. 624	62,4 %
Avec cyanamide libre.....	78 g. 30	0,833	0 g. 652	0 g. 516	51,6 %
Avec urée.....	74 g. 70	0,937	0 g. 699	0 g. 563	56,3 %
Avec phosphate et nitrate d'urée.....	84 g. 30	0,831	0 g. 700	0 g. 564	56,4 %
Avec sulfate de guanylurée.	19 g. 05	1,629	0 g. 310	0 g. 174	17,4 %
Avec dicyandiamide.....	22 g. 00	1,859	0 g. 408	0 g. 272	27,2 %
Avec phosphazote.....	55 g. 85	0,921	0 g. 514	0 g. 378	37,8 %

(1) Azote introduit : un gramme pour deux pots.

(2) $\text{CN}^2 \text{H}^2$ en solution dans l'eau.

(3) La plante leva, puis périt.

(4) Composition : Azote total : 10,86 % dont :
Azote de l'urée : 7,32 % ;
Azote de la guanylurée : 2,69 % ;
Azote ammoniacal : 0,45 % ;
Azote indéterminé : 0,40 %.

d) *Résultats moyens.*

En *totalisant* les résultats fournis par la moutarde et le maïs, et en calculant la dose totale d'azote absorbée par les plantes, ainsi que sa proportion par rapport à l'azote apporté (2 grammes pour quatre pots), nous obtenons les résultats moyens ci-dessous :

POTS	Matière sèche totale produite	Azote total absorbé	Excédent sur les témoins	Az. absorbé 0/0 de l'azote introduit
Témoin sans azote.....	30 g. 70	0 g. 288	»	»
Avec nitrate de soude.....	148 g. 90	1 g. 694	1 g. 406	70,3 %
Avec sulfate d'ammoniaque ..	130 g. 00	1 g. 648	1 g. 360	68,0 %
Avec cyanamide libre.....	106 g. 20	1 g. 580	1 g. 292	64,6 %
Avec urée.....	110 g. 20	1 g. 550	1 g. 262	63,1 %
Avec phosphate et nitrate d'urée.....	121 g. 80	1 g. 568	1 g. 280	64,0 %
Avec sulfate de guanylurée...	29 g. 75	0 g. 552	0 g. 264	13,2 %
Avec dicyandiamide.....	22 g. 00	0 g. 408	0 g. 120	6,0 %
Avec phosphazote.....	93 g. 75	1 g. 206	0 g. 918	45,9 %

e) *Interprétation des résultats.*

C'est le *nitrate de soude*, qui l'emporte pour la proportion d'azote fixé, et le *sulfate d'ammoniaque* pour la quantité de matière sèche produite. Les maïs avec sulfate d'ammoniaque, étaient nettement les plus beaux.

L'urée fait montre d'une valeur fertilisante très légèrement moindre, et nous avons constaté un certain retard de la végétation pour tous les pots avec urée.

Les *sels d'urée* (que nous avons préparés nous-même au laboratoire) paraissent un peu plus actifs que l'urée libre et surpassent même légèrement le nitrate de soude pour la

production de matière sèche, avec moins d'azote dans la récolte.

La *cyanamide libre*, surtout pour la moutarde blanche, produisit des plantes trapues, de taille un peu réduite, mais vigoureuses et riches en azote.

Le *sulfate de guanylurée*, malgré une certaine absorption d'azote, ne produisit pas plus de matière sèche que les témoins (et même un peu moins). Dans le cas présent, il s'est montré, sinon franchement toxique, du moins absolument inactif.

La *dicyandiamide* fut nettement toxique pour la moutarde blanche, dont tous les pieds périrent, tandis que le maïs persista, mais resta chétif (bien qu'ayant une teneur élevée en azote).

Le *phosphazote* eut un effet moindre que l'urée, avec une utilisation relativement faible de son azote, ce qui tient à la forte proportion de sulfate de guanylurée qu'il contient (25 % de son azote sous forme de guanylurée) (1).

3° DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS : DOSES D'AZOTE ÉGALES AUX DOSES CULTURALES.

a) *Conduite des essais :*

La conduite de ces essais fut en tout point analogue à celle des essais précédents.

La même terre reçut la même fumure de base.

L'azote, sous ses diverses formes, fut apporté à la dose

(1) Ces essais ont fait l'objet de deux notes à l'Académie des Sciences et à l'Académie d'Agriculture. (Voir Bibliographie n°s 21 et 22).

de 0 gr. 157 par pot (au lieu de 0 gr. 500). Ce qui correspond à 60 kilos d'azote à l'hectare (350 à 400 kilos de nitrate).

b) Résultats obtenus avec la moutarde blanche (1).

POTS	Matière sèche produite	Azote 0/0 de la mat. sèche	Azote total absorbé	Excédent sur le témoin	Az. absorbé 0/0 de l'az. introduit
Témoin sans azote.....	21 g. 10	1.77	0 g. 373	»	»
Nitrate du Chili.....	29 g. 55	2.14	0 g. 632	0 g. 259	82,5 %
Sulfate d'ammoniaque.....	28 g. 30	2.05	0 g. 580	0 g. 207	65,9 %
Cyanamide calcique (fabrication récente).....	26 g. 95	2.07	0 g. 557	0 g. 184	58,6 %
Cyanamide calcique ancienne altérée.....	20 g. 40	2.26	0 g. 461	0 g. 088	28,0 %
Urée.....	27 g. 45	2.11	0 g. 579	0 g. 206	65,6 %
Sulfate de guanylurée.....	19 g. 50	2.06	0 g. 401	0 g. 028	8,9 %
Dicyandiamide.....	16 g. 90	2.48	0 g. 419	0 g. 046	14,6 %
Phosphazote (2).....	23 g. 80	2.57	0 g. 611	0 g. 238	75,8 %
Uréine.....	25 g. 90	2.21	0 g. 572	0 g. 199	63,3 %

c) Résultats obtenus avec le sarrasin.

POTS	Matière sèche produite	Azote 0/0 de la mat. sèche	Azote total absorbé	Excédent sur le témoin	Az. absorbé 0/0 de l'az. introduit
Témoin sans azote.....	28 g. 30	1.63	0 g. 461	»	»
Nitrate du Chili.....	37 g. 90	1.91	0 g. 723	0 g. 262	83,4 %
Sulfate d'ammoniaque.....	37 g. 70	1.88	0 g. 708	0 g. 247	78,6 %
Cyanamide récente.....	39 g. 00	1.67	0 g. 651	0 g. 190	60,5 %
Cyanamide altérée.....	15 g. 00	3.65	0 g. 547	0 g. 086	27,4 %
Urée.....	36 g. 50	1.90	0 g. 693	0 g. 232	73,8 %
Sulfate de guanylurée.....	28 g. 00	2.24	0 g. 627	0 g. 166	52,9 %
Dicyandiamide.....	13 g. 05	3.69	0 g. 481	0 g. 020	6,3 %
Phosphazote.....	33 g. 45	2.13	0 g. 712	0 g. 251	79,9 %
Uréine.....	35 g. 35	1.94	0 g. 685	0 g. 224	71,3 %

(1) Azote introduit : 0 gr. 314 pour deux pots.

(2) Ce phosphazote était de meilleure fabrication, que celui qui a servi aux essais précédents.

d) *Résultats moyens.*

En totalisant les résultats fournis par les deux plantes (comme pour les premiers essais) et en calculant la dose totale d'azote absorbée, ainsi que sa proportion par rapport à l'azote introduit (0 gr. 628 pour quatre pots) nous obtenons les résultats moyens ci-dessous :

POTS	Matière sèche produite	Azote total absorbé	Excédent sur les témoins	Az. absorbé 0/0 de l'az. introduit
Témoin sans azote.....	49 g. 40	0 g. 834	»	»
Nitrate du Chili.....	67 g. 45	1 g. 355	0 g. 521	82,9 %
Sulfate d'ammoniaque.....	66 g. 00	1 g. 288	0 g. 454	72,3 %
Cyanamide récente.....	65 g. 95	1 g. 208	0 g. 374	59,5 %
Cyanamide altérée.....	35 g. 40	1 g. 008	0 g. 174	27,7 %
Urée ..	63 g. 95	1 g. 272	0 g. 438	69,7 %
Sulfate de guanylurée..	47 g. 50	1 g. 028	0 g. 194	30,8 %
Dicyandiamide	23 g. 95	0 g. 900	0 g. 066	10,5 %
Phosphazote	57 g. 28	1 g. 323	0 g. 489	77,8 %
Uréine.....	61 g. 25	1 g. 257	0 g. 423	67,3 %

Remarque. — Nous avons également refait un essai (en simple) avec le maïs, uniquement pour la dicyandiamide, et avec une dose d'azote inférieure à celle des premiers essais (0 gr. 288 d'azote dans l'unique pot).

Nous avons obtenu :

POTS	Matière sèche produite	Azote 0/0 de la mat. sèche	Azote total absorbé	Excédent sur le témoin	Az. absorbé 0/0 de l'az. introduit
Témoin sans azote.....	58 g. 05	1.00	0 g. 580	»	»
Avec dicyandiamide..	47 g. 00	1.35	0 g. 626	0 g. 046	15,9 %

e) *Interprétation des résultats.*

C'est le *nitrate de soude du Chili*, qui l'emporte, pour la proportion d'azote fixé, et pour la quantité de matière sèche produite. (Dans la première série d'essais, on employa du *nitrate synthétique*).

Le *sulfate d'ammoniaque* s'est montré assez nettement inférieur.

Le *phosphazote* employé ne contenait que de très petites quantités de guanylurée (il était donc de qualité bien supérieure à celui qui a servi pour la première série d'essais). Aussi, se classe-t-il en très bon rang pour la proportion d'azote fixé.

L'*urée* que nous avons employée en comparaison avec le phosphazote, s'y montre nettement inférieure.

Nous avons comparé une *cyanamide* de fabrication récente et une cyanamide ancienne, altérée (riche en dicyandiamide).

L'énorme différence constatée entre la dose d'azote fixé et de matière sèche produite, ne laisse pas de doute sur la nocivité des cyanamides altérées.

Il en est de même pour la *dicyandiamide* qui se montre impuissante à fournir une absorption d'azote et un rendement de récolte appréciables.

La *guanylurée*, toujours toxique pour la moutarde, se montre plus inoffensive pour le sarrasin qui semble en absorber une assez forte dose. Néanmoins (à part la dicyandiamide et la cyanamide altérée) elle se montre, même dans ce cas, inférieure à toutes les autres formes d'azote pour la proportion d'azote fixé et de matière sèche produite.

Conclusions générales :

Ces essais cultureux, effectués en collaboration avec M. Brioux, nous ont amené à tirer les conclusions pratiques suivantes, relativement à l'emploi de la cyanamide et des engrais qui en dérivent :

a) L'urée, les sels d'urée, la cyanamide libre (qui n'est d'ailleurs pas un produit commercial) font preuve d'une valeur fertilisante presque égale à celle des meilleurs engrais azotés (nitrate de soude, sulfate d'ammoniaque).

b) Le phosphazote, l'uréine, de bonne fabrication (ne contenant que quelques centièmes de leur azote sous forme de guanylurée) ainsi que la cyanamide non altérée, de fabrication récente, se placent aussitôt après.

c) Viennent ensuite, les phosphazotes et uréines fabriqués de façon défectueuse (renfermant par exemple, 25-30 % de leur azote à l'état de guanylurée).

d) Enfin, et beaucoup plus bas, le sulfate de guanylurée, la cyanamide altérée (en particulier la généralité des cyanamides moulées en bâtonnets) dont la valeur fertilisante peut même être nulle, suivant le degré d'altération; et, finalement, la dicyandiamide, de valeur toujours nulle, et souvent toxique.

Il s'en suit que l'agriculteur ne devra utiliser que des produits de fabrication parfaite et récente, les conserver le moins longtemps possible, et dans d'excellentes conditions (voir première partie), et bannir, par contre, tous les autres produits, riches en dicyandiamide et en guanylurée. Seule, l'analyse détaillée, effectuée suivant les prescriptions de la deuxième partie de cette étude (avec dosage des diverses formes d'azote) pourra le renseigner utilement.

QUATRIÈME PARTIE

Action de la Cyanamide calcique sur la réaction du sol

PLAN :

- I. — BUT ET PRINCIPE DE CETTE ÉTUDE.
- II. — ORGANISATION DES ESSAIS.
- III. — RÉSULTATS OBTENUS.
- IV. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.
- V. — CONCLUSIONS.

Dans cette quatrième partie notre intention est d'étudier les modifications de la réaction du sol sous l'influence d'une addition de cyanamide.

Cette étude présente un intérêt incontestable du fait qu'il est indispensable de connaître à l'avance les résultats de l'application d'un engrais (non seulement vis-à-vis de la plante) mais aussi vis-à-vis du sol. Cette connaissance guide l'agriculteur dans le choix et le mode d'emploi de ses engrais.

Les deux facteurs essentiels du problème sont :

1° La présence de chaux dans la cyanamide qui lui confère une action alcalinisante.

2° *Le pouvoir tampon des sols qui tend à modérer les écarts de sa réaction.*

Nous verrons que le phénomène global se traduit néanmoins par une nette alcalinisation du sol sous l'influence d'un apport de cyanamide.

QUATRIÈME PARTIE

Action de la Cyanamide sur la réaction du sol

I. — BUT ET PRINCIPE DE CETTE ÉTUDE

1° LA CYANAMIDE, ENGRAIS AZOTÉ ET AMENDMENT CALCAIRE.

Les deux constituants essentiels de la cyanamide calcique sont : l'azote et le calcium.

a) La cyanamide calcique pure $\text{CN}^2 \text{Ca}$, contient, en effet :

35 % d'azote.

50 % de calcium.

Le terme du cycle évolutif de la cyanamide dans le sol se ramène, comme on l'a vu, à la formation de carbonate de chaux et d'ammoniaque, suivant la réaction globale :



C'est dans cette réaction qu'il faut voir la cause principale (mais non exclusive) du phénomène que nous allons étudier.

100 grammes de $\text{CN}^2 \text{Ca}$ peuvent donc donner au sol, 35 grammes d'azote et 125 grammes de $\text{CO}^3 \text{Ca}$.

b) La cyanamide industrielle, par contre, contient seulement 50 à 60 % de cyanamide calcique $\text{CN}^2 \text{Ca}$, et, 20 à 30 % de CaO libre.

100 grammes de ce produit sont donc susceptibles de fournir, après transformation complète dans le sol : 21 gr. d'azote, 75 gr. de $\text{CO}^3 \text{ Ca}$ et encore 20 à 30 grammes de CaO (correspondant à 50-55 grammes de $\text{CO}^3 \text{ Ca}$).

Donc, la cyanamide est à la fois : un engrais azoté riche, et un amendement calcaire très riche (susceptible de fournir plus que son poids de $\text{CO}^3 \text{ Ca}$).

Nous avons étudié la cyanamide comme engrais azoté.

Dans ce chapitre, nous allons étudier son action comme amendement calcaire, c'est-à-dire *son influence sur la réaction du sol*.

2° ACTION DE LA CYANAMIDE SUR LA RÉACTION DU SOL. NÉCESSITÉ DE L'EXPÉRIMENTATION DIRECTE.

Il est facile de prévoir que le mécanisme de cette action est assez complexe. Il ne suffit pas, en effet, d'envisager la dose de chaux libre ou carbonatée en puissance dans l'engrais. Car, à cette action alcalinisante, il faut joindre une influence inverse (acidifiante) due à la nitrification progressive de l'ammoniaque formée au cours de la transformation de la cyanamide.

La somme algébrique de ces deux grandeurs sera encore influencée par les impuretés de la cyanamide (silice, silicates, à réaction acide; carbure de calcium non attaqué, qui donnera très rapidement une légère dose d'alcali supplémentaire; oxydes métalliques, acides ou indifférents; produits azotés variés, de condensation ou d'hydrolyse de la cyanamide, préformés dans l'engrais, neutres, alcalins ou amphotères, et dont la transformation dans le sol, sera indépendante du cycle propre de la cyanamide).

Trop d'influences (et difficilement appréciables) interviennent donc dans ce problème, pour qu'il soit possible de déterminer par le simple calcul de l'azote nitrifiable et de la chaux réelle ou potentielle, le résultat final d'une application de cyanamide sur la réaction d'un sol déterminé.

L'expérimentation directe s'impose donc.

3° PRINCIPE DE L'ESSAI PRATIQUE.

En principe, on mélangera intimement un poids connu de terre fine et sèche (dont la réaction sera bien connue) avec une dose de cyanamide correspondant aux doses culturales.

L'humidité du mélange sera amenée et maintenue aux environs de 18 %.

On déterminera la réaction (concentration en ions H) du sol ainsi traité, à intervalles assez rapprochés (24 à 48 heures). La méthode de mesure que nous avons adoptée est la suivante : emploi de l'électrode hydrogène (chaîne hydrogène — calomel saturé) système Knight à électrode basculante, montée avec un potentiomètre A. Berthelot, suivant le dispositif de Kling et Lassieur.

La concentration en ions H sera symbolisée suivant l'usage, par la valeur absolue de l'exposant négatif de la puissance de 10 qui l'exprime ($\text{Log } 1/Cx$ ou pH) (Sørensen).

Exemple : La concentration $Cx = 10^{-7}$, s'exprime par

$$\text{pH} = \log \frac{1}{10^{-7}} = 7.$$

On établira enfin les courbes représentatives de la fonction :

$$\text{pH} = f(t)$$

(variations du pH en fonction du temps).

Enfin, nous interpréterons les divers résultats obtenus, et nous dégagerons des conclusions.

II. — ORGANISATION DES ESSAIS

1° TERRES EMPLOYÉES.

Au lieu de nous borner à expérimenter une seule variété de terre, nous avons jugé préférable de prendre plusieurs sols assez différents, de manière à avoir à la fois :

a) *La variété de réaction initiale.*

b) *La variété de constitution physico-chimique (Terres plus ou moins riches en colloïdes) (1).*

Nous avons donc choisi huit terres de pH initial compris entre 5,3 et 8,3, c'est-à-dire, correspondant à la majorité des terres exploitées en agriculture. Ces huit terres présentent les caractères suivants :

N°	Origine	pH	Besoin en chaux(2)	Azote 0/00	Richesse en		Facès caractéristique
					Humus	Argile	
1	Calvados.....	5,31	1,820	2,77	tr. riche	pauvre	Très humifère
2	Inconnue.....	5,81	0,200	0,81	pauvre	riche	Argileuse
3	Seine-Inferieure.	6,19	0,556	1,80	riche	pauvre	Humifère
4	Lot-et-Garonne .	6,52	0,115	0,85	pauvre	riche	Argileuse
5	Seine- Inferieure	6,61	0,114	1,70	pauvre	pauvre	Peu humifère
6	Seine-Inferieure.	7,01	»	1,80	pauvre	pauvre	Peu humifère
7	Seine-Inferieure.	7,78	»	0,73	pauvre	tr. riche	Très argileuse
8	Seine-Inferieure.	8,30	»	2,65	riche	tr. riche	Humif., très argil.

- (1) La richesse en colloïdes (argile et surtout humus) détermine ce qu'on appelle le *pouvoir tampon des sols*, c'est-à-dire la propriété de résister aux variations brusques d'acidité. Le pouvoir tampon du sol, se caractérise aisément, et de façon claire, par le rapport $\Delta P/\Delta pH$, du poids d'alcali mélangé à un poids connu de terre, à la variation correspondante du pH. Plus ce rapport est élevé, plus le pouvoir tampon est grand. Nous avons proposé (avec M. BRIOUX) l'adoption de ce rapport, sous le nom d'*indice de saturation* pour caractériser le pouvoir tampon de sols d'origine géologique variée. (Bibliographie n° 23).
- (2) Déterminé par la méthode Hutchinson-Mac Lennan au bicarbonate de chaux.

2° CYANAMIDE EMPLOYÉE.

La cyanamide employée est une très bonne cyanamide de fabrication récente (granulée, mais réduite en poudre fine au moment de l'emploi), contenant :

Azote total : 21,24 %.

Azote de la cyanamide : 18,72 %,
(soit 88,1 % de l'azote total).

Cette cyanamide est le type de celles dont on peut conseiller l'emploi avec fruit en agriculture.

Nous ne nous sommes pas basé sur la teneur en chaux pour calculer la dose de cyanamide à employer, mais sur la teneur en azote, nous conformant en cela à l'usage agricole.

Nous avons choisi une bonne dose culturale de 60 kilos d'azote à l'hectare (correspondant à environ 300 kilos de cyanamide par hectare de 2.500 tonnes) soit 0 gr. 120 de cyanamide par kilo de terre environ.

3° CONDUITE DES ESSAIS.

Dans de grandes capsules de porcelaine, on mélange intimement 200 grammes de terre fine et sèche avec 0 gr. 025 de cyanamide finement pulvérisée. Puis on amène le mélange à une humidité uniforme de 18 % qui est maintenue constante pendant toute la durée des essais.

Les pots sont placés, non couverts, dans une serre non chauffée c'est-à-dire à l'abri des pluies, mais soumis néanmoins à l'influence de la chaleur naturelle, de la lumière solaire et de l'air ambiant, sans précautions spéciales (1).

(1) Essais effectués au printemps.

III. — RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus, en prenant à intervalles réguliers le pH de nos huit terres mélangées à de la cyanamide, sont réunis dans le tableau suivant :

Numéro des terres	1	2	3	4	5	6	7	8
pH initial	5.31	5.81	6.19	6.52	6.61	7.01	7.78	8.30
après 1 jour.....	5.48	6.38	6.57	7.11	7.09	7.58	8.10	8.40
après 3 jours	5.71	6.55	6.90	7.29	7.24	7.88	8.36	8.62
après 5 jours.....	5.80	6.62	7.00	7.37	7.27	8.02	8.38	8.66
après 7 jours.....	5.85	6.65	7.03	7.41	7.24	8.10	8.35	8.63
après 11 jours.....	5.84	6.57	7.08	7.39	7.20	8.15	8.32	8.58
après 15 jours.....	5.83	6.47	7.04	7.33	7.09	8.08	8.28	8.55
après 19 jours.....	5.82	6.38	7.00	7.27	7.06	8.03	8.27	8.54
après 23 jours.....	5.82	6.31	6.96	7.23	7.03	7.97	8.26	8.53
après 27 jours.....	5.82	6.29	6.95	7.17	7.01	7.96	8.25	8.52

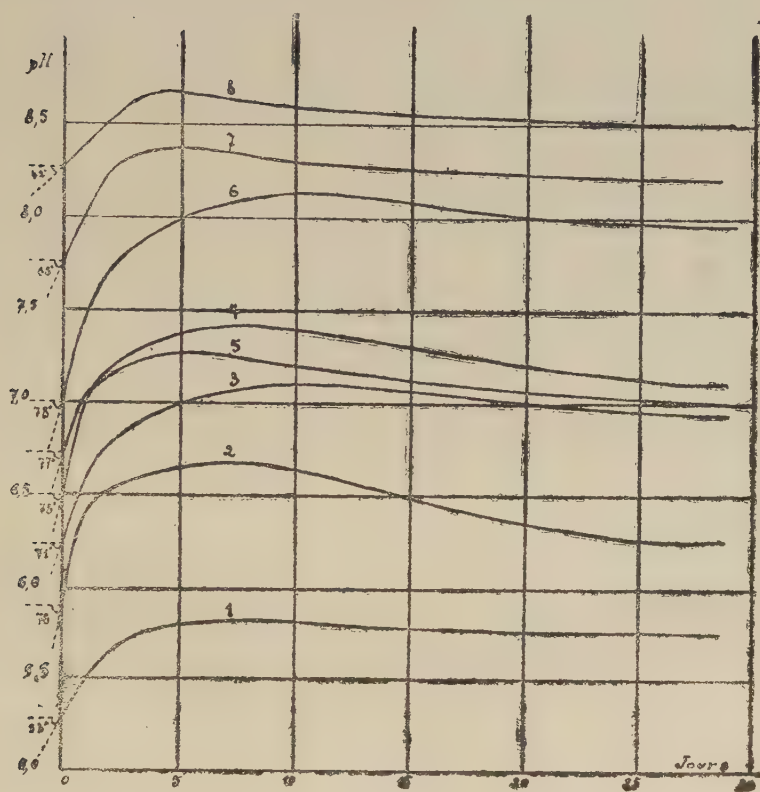
Les chiffres de ce tableau peuvent être avantageusement représentés par des graphiques qui expriment la variation du pH en fonction du temps.

L'examen de ces graphiques est très instructif; car il permet d'embrasser d'un seul coup d'œil l'ensemble du phénomène, et de faire d'intéressantes comparaisons dont nous tirerons plus loin toutes conclusions utiles.

(Voir les graphiques page suivante)

COURBES

représentant les variations du pH des terres
en fonction du temps



IV. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1° RÉSULTAT GLOBAL ET COMMUN A TOUTES LES TERRES.

De l'étude du tableau et de l'examen des courbes, nous pouvons tirer cette conclusion générale :

a) *La cyanamide modifie la réaction des sols vers l'alcalinité.* Le pH des divers sols employés augmente numériquement de 0,3 à 1,2 unités suivant les sols. Ce maximum est atteint en un temps qui varie de cinq à onze jours. *Cette alcalinisation est due à la formation de $\text{CO}^3 \text{ Ca}$ aux dépens de la cyanamide au contact du sol.*

b) Si on poursuit l'observation, on constate que la réaction de terres se *modifie ensuite vers l'acidité*. Cette modification est beaucoup plus lente que la première. La valeur numérique du pH diminuant de 0 à 0,3 unités en vingt à vingt-cinq jours. *Cette action est due aux causes naturelles (CO^2 , nitrification...).* Au bout de ce temps, c'est-à-dire environ trente jours après le début de l'expérience, l'acidification des terres se poursuit avec une telle lenteur, que l'on peut admettre avoir atteint une véritable stabilisation, un équilibre dans la réaction.

2° ETUDE CRITIQUE DES RÉSULTATS POUR LES DIVERSES TERRES MISES EN EXPÉRIENCE.

Nous avons donné plus haut, les caractéristiques des terres soumises à ces essais.

Rappelons seulement ici leur nature physico-chimique,

surtout au point de vue de leur teneur en colloïdes (humus et argile) (1).

N° des Terres	Richesse en colloïdes	Constitution physico chimique
1	Très riche	Très humifère
2	Pauvre	Argileuse, non humifère
3	Riche	Humifère
4	Pauvre	Argileuse, non humifère
5	Pauvre	Peu humifère, non argileuse
6	Pauvre	Peu humifère, non argileuse
7	Riche	Très argileuse, non humifère
8	Très riche	Très argileuse, humifère

L'examen du tableau, et surtout des courbes, nous montre que ces différentes terres ne se comportent pas de la même façon, vis-à-vis de l'influence du temps sur les modifications du pH.

Nous distinguerons successivement les deux phases du phénomène :

A) Période d'alcalinisation

La variation du pH en fonction du temps est plus rapide pour les terres 2, 4, 5, 6 (pauvres en colloïdes) que pour les terres 1, 3, 7, 8 (riches en colloïdes).

Nous pouvons observer ce phénomène de différentes façons :

- (1) Dans l'appréciation de la nature physico-chimique des terres, on a tenu compte de ce que, au point de l'action tampon, la valeur de l'indice moyen de saturation de l'humus est notablement plus élevé que celui de l'argile (Ch. BRIOUX et J. PIEN, Bibliographie n° 23). En l'absence de données plus précises sur cette question, nous avons dû renoncer à caractériser numériquement l'influence des divers colloïdes qui interviennent. Toutefois, l'examen des courbes représentatives de la fonction $pH = f(t)$, nous permettra d'intéressantes remarques.

a) *Variation globale du pH pendant le premier jour (tableau).*

On a :

Numéro des Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
Variation du pH pendant le 1 ^{er} jour.	0,17	0,57	0,38	0,59	0,48	0,57	0,32	0,10
Richesse en colloïdes	T R (1)	P	R	P	P	P	R	T. R.

que l'on peut classer ainsi, en suivant l'ordre des grandeurs croissantes de la variation de pH :

Numéro des Terres	8	1	7	3	5	2	6	4
Variation du pH pendant le 1 ^{er} jour.	0,10	0,17	0,32	0,38	0,48	0,57	0,57	0,59
Richesse en colloïdes	T. R.	T. R.	R.	R.	P.	P.	P.	P.
	Variations très lentes		Variations lentes		Variations rapides			

Il y a donc un rapport étroit entre la teneur en colloïdes et le régime d'alcalinisation.

b) *L'examen mathématique de la courbe, nous conduira évidemment aux mêmes conclusions.*

En effet :

Si nous adoptons la même unité pour les abscisses et les

(1) Nous désignerons, dans tout ce qui suit, les terres très riches en colloïdes par T. R., les terres riches par R., et les terres pauvres par P.

ordonnées, et si nous calculons le rapport de la variation de la fonction ΔpH à la variation de la variable Δt pendant le premier intervalle, nous obtenons :

Numéro des Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
Valeur de $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$	1,3	4,5	3,0	4,7	3,8	4,5	2,5	0,8
Richesse en colloïdes.....	T. R.	P.	R.	P.	P.	P.	R.	T. R.

En extrapolant les valeurs que l'on vient de donner, pour $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$ (dans l'intervalle 0 — 1 jour), jusqu'à l'origine de la courbe, nous obtiendrons la valeur de la tangente trigonométrique de l'angle que fait avec l'axe des temps, la tangente géométrique de la courbe à l'origine (Dérivée de la fonction à l'origine des temps).

D'ailleurs, en traçant sur un graphique cette tangente géométrique à l'origine des courbes et en mesurant approximativement l'angle α qu'elle fait avec OX, nous pouvons comparer les valeurs de tangente α (*tirée des tables trigonométriques*) avec la valeur moyenne de $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$ pendant le premier intervalle (*tirée du tableau*).

(Voir les tangentes sur les graphiques page 111).

On a ainsi :

Numéro des Terres	8	1	7	3	5	2	6	4
Richesse en colloïdes.....	T. R.	T. R.	R.	R.	P.	P.	P.	P.
Valeur de l'angle α (1).....	42°	53°	68°	71°	77°	78°	78°	78°
Tg α (tables).....	0,9	1,3	2,4	2,9	4,3	4,7	4,7	4,7
Valeur de $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$	0,8	1,3	2,5	3,0	3,8	4,5	4,5	4,7

La similitude de ces valeurs (*qui montre en autres choses que le début de la courbe est presque rectiligne*) confirme l'exactitude de la conclusion tirée à la fois du tableau $\left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t} \right)$ et de la courbe (α , tg α), et que nous énoncerons ainsi :

Les terres riches en colloïdes s'alcalinisent moins vite que les terres pauvres en colloïdes.

Remarques :

1) Cette résistance aux variations d'acidité est indépendante du pH initial des terres. Elle semble ne dépendre que de la richesse en colloïdes. C'est cette propriété que l'on désigne souvent sous le nom de *pouvoir tampon*.

2) La variation totale du pH, depuis l'origine jusqu'au maximum (et la *date* elle-même de ce maximum) ne semblent pas être en relation étroite avec la teneur en colloïdes. Elles sont aussi indépendantes du pH des terres.

(1) Ces valeurs caractérisent la *pente de la courbe* au départ.

C'est ce qui ressort de l'examen du tableau suivant :

Numéro des Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
pH initial (A).....	5,31	5,81	6,19	6,52	6,61	7,01	7,78	8,30
pH au maximum (B)	5,85	6,65	7,08	7,41	7,25	8,15	8,38	8,66
Valeur de (B-A)...	0,54	0,84	0,89	0,89	0,64	1,14	0,60	0,36
Maximum atteint au bout de (jours)...	7	7	11	7	5	11	5	5
Richesse en col- loïdes.....	T. R.	P.	R.	P.	P.	P.	R.	T. R.

Toutefois, si l'on excepte les terres 3 et 8, il faut reconnaître que les autres terres se classent de la même façon, suivant la valeur de (B — A) et suivant la richesse en colloïdes.

Cette variation globale est, à vrai dire, sous la dépendance d'autres phénomènes (nature des acidités en présence...) sur lesquels nous ne nous arrêterons pas.

B) Période de réacidification

Nous notons ici le même phénomène que précédemment.

Les terres pauvres en colloïdes (2, 4, 5, 6) redeviennent plus rapidement acides que les terres riches (1, 8, 7, 3).

De plus, le nombre d'unités regagnées vers l'acidité par le pH des terres pauvres, est bien plus élevé que celui regagné par les terres riches (dont certaines, même, n'accusent qu'une variation insignifiante).

Ces résultats ressortent nettement des tableaux suivants :

a) *Variation totale du pH, du maximum jusqu'au début de la stabilisation.*

Numéro de Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
pH au maximum (B)	5,85	6,65	7,08	7,41	7,25	8,15	8,38	8,66
pH après 27 jours (C)	5,82	6,29	6,95	7,17	7,01	7,96	8,25	8,52
Valeur de (B-C)..	0,03	0,36	0,13	0,24	0,24	0,19	0,13	0,14
Richesse en col- loïdes.....	T. R.	P.	R.	P.	P.	P.	R.	T. R.

b) *Vitesse de la réacidification.*

Pour en avoir une idée aussi exacte que possible, on peut noter la variation du pH au bout d'un temps donné, à partir du maximum (huit jours par exemple).

D'où le tableau :

Numéro des Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
pH au maximum(B)	5,85	6,65	7,08	7,41	7,25	8,15	8,38	8,66
pH 8 jours après le maximum (D)....	5,83	6,47	7,00	7,27	7,10	8,03	8,30	8,57
Valeurs de (B-D)..	0,02	0,18	0,08	0,14	0,15	0,12	0,08	0,08
Richesse en col- loïdes	T. R.	P.	R.	P.	P.	P.	R.	T. R.

Ou mieux :

Diviser la variation totale (B) — (C) ou ΔpH , par le temps mis pour l'atteindre ($\Delta pH/\Delta t$). Comme la valeur obtenue serait très faible, on la multipliera par 1.000, pour faciliter la comparaison :

Numéro des Terres	1	2	3	4	5	6	7	8
Valeurs de (B-C) .. (1)	0,03	0,36	0,13	0,24	0,24	0,19	0,13	0,14
Temps écoulé entre en B et C (en jours)	20	20	16	20	22	16	22	22
$1000 \times \frac{\Delta pH}{\Delta t}$	1,5	18,0	8,1	12,0	10,9	11,9	5,9	6,3
Richesse en colloïdes.....	T. R.	P.	R.	P.	P.	P.	R.	T. R.

Nous voyons donc encore, par ces trois tableaux, s'établir un classement des terres absolument identique à celui déjà observé.

Les terres riches en colloïdes, résistent mieux et plus longtemps aux variations d'acidité.

Nota. — L'examen des courbes (page 111) à partir du maximum, ne laisse d'ailleurs aucun doute à ce sujet. Les courbes des terres riches en colloïdes (1, 3, 7, 8) ont une pente générale bien moins accusée que les parties correspondantes des courbes des terres 2, 4, 5, 6.

(1) Calculées déjà sur un tableau précédent.

Remarques :

1) Comme pendant la période d'alcalinisation, nous remarquons que la réacidification (en quantité absolue et en rapidité) est indépendante du pH initial des terres. Elle ne semble donc influencée que par la teneur en colloïdes, c'est-à-dire, par le pouvoir tampon.

2) Dans la note que nous avons déjà citée (Bibliographie n° 23), nous avons proposé de caractériser le pouvoir tampon des sols, par un coefficient (*indice de saturation*) dont la valeur numérique représente le nombre de milligrammes de chaux qu'il faut mélanger à un kilo de terre pour faire varier son pH de 0,1.

Soit P, le poids de chaux qui fait passer le pH de 10 gr. de terre, de la valeur pH_1 à la valeur pH_2 .

L'indice sera représenté par :

$$I = \frac{100 P}{10 (pH_2 - pH_1)} = 10 \times \frac{P}{pH_2 - pH_1}$$

Cet indice correspond donc à la variation instantanée du pH, sous l'influence de doses croissantes de chaux.

Si, au contraire, on envisage pour une dose unique, de chaux, la variation du pH dans le temps ($\Delta pH / \Delta t$) on obtient un nouveau coefficient (qui est celui dont nous avons fait usage dans le présent travail). Ce coefficient, extrapolé jusqu'à l'origine des temps, donne la *pente de la courbe au départ*. Cette pente est caractéristique (comme nous l'avons vu) de la richesse en colloïdes des terres étudiées.

Ce nouveau coefficient pourrait donc également servir à caractériser le pouvoir tampon.

V. — CONCLUSIONS

DES ESSAIS DE LA QUATRIÈME PARTIE (1)

Au cours de nos essais sur l'influence de la cyanamide calcique sur la réaction du sol nous avons été amené à établir les points suivants :

1) *La cyanamide calcique communique à toutes les terres une alcalinisation de leur réaction (élévation numérique du pH).*

Cette alcalinisation est due à la transformation dans le sol, de la cyanamide en carbonate de chaux et ammoniacque. Le carbonate de chaux ainsi formé diminue l'acidité des sols (ou augmente leur alcalinité).

2) *Pour des doses culturales cette alcalinisation de la réaction atteint et dépasse une unité de pH.*

3) *Cette alcalinisation atteint son maximum au bout de cinq à dix jours.*

4) *Ce phénomène est suivi d'une longue période de réacidification, mais d'amplitude moindre que l'alcalinisation.*

5) *La réacidification est rapide au début, puis se ralentit peu à peu. Elle dure environ un mois. Elle n'atteint environ que 0,3 unité de pH au maximum.*

6) *Cette réacidification est due, au début, à la nitrification de l'ammoniacque formée aux dépens de la cyanamide.*

Ensuite elle obéit aux causes naturelles qui font que toutes les terres s'acidifient spontanément (action de l'acide car-

(1) La plupart de ces conclusions ont fait l'objet d'une note à l'Académie des Sciences (Bibliographie n° 25).

bonique de l'air et des eaux de pluie, action de certains micro-organismes, oxydation des matières organiques du sol...).

7) *Le résultat final de l'action de la cyanamide se traduit donc par une nette alcalinisation du sol.*

8) *Les terres riches en colloïdes (surtout en humus) résistent à ces variations de réaction beaucoup plus que les terres non humifères (même moyennement riches en argile).*

9) *Cette résistance aux variations de réaction est sous la dépendance du pouvoir tampon du sol (lui-même fonction de la richesse en colloïdes).*

10) *Ces variations de réaction des sols sous l'influence de la cyanamide, leur rapidité, et la plus ou moins grande résistance offerte par les sols à ces variations sont absolument indépendantes du pH initial des terres.*

Conclusions Générales

Bien que nous ayons indiqué après chaque série d'essais les résultats de nos recherches, nous avons jugé utile de les résumer ici très brièvement en nous bornant à ne citer que *les résultats nouveaux qui en découlent* :

I. — MÉTHODES DE DOSAGE DES DÉRIVÉS DE LA CYANAMIDE :

1° Nous avons constaté qu'il n'existe aucune méthode permettant de doser l'azote total dans un produit contenant à la fois des nitrates et de la cyanamide (ou ses dérivés : urée, guanylurée, dicyandiamide...).

2° Nous avons mis au point une méthode permettant de résoudre cette question et qui nous a donné d'excellents résultats.

3° Nous avons fixé à un quart d'heure le temps optimum de la précipitation dans la méthode Brioux de dosage de la cyanamide. Ce point n'était pas précisé dans la méthode.

4° Nous avons trouvé que la meilleure méthode de dosage de l'urée dans les produits à base de cyanamide était la méthode Cochet à laquelle nous avons fait subir des modifications de détail.

5° Nous avons montré que la méthode Gramont-Cochet de dosage de la guanylurée n'est pas applicable en présence de dicyandiamide. Nous en avons donné la raison.

Nous avons vérifié que cette méthode donne de bons résultats en l'absence de dicyandiamide.

6° Nous avons constaté que la méthode Froidevaux-Cochet convient bien au dosage de l'azote ammoniacal en présence d'urée et de guanylurée, mais à condition de prendre une précaution que nous avons signalée.

7° Nous avons établi un mode opératoire, issu de la méthode Cochet, pour le dosage de la dicyandiamide. Nous avons remédié aux imperfections de cette méthode et avons précisé les conditions rigoureuses dans lesquelles ce délicat dosage doit être effectué.

8° Nous avons montré que la méthode Brioux (dosage indirect de la dicyandiamide) est inapplicable en présence de guanylurée.

II. — RECHERCHES AGRONOMIQUES SUR LES DÉRIVÉS DE LA CYANAMIDE.

1° Nous avons montré que le pouvoir absorbant des sols est très faible vis-à-vis de l'urée; faible (sols neutres) ou nul (sols acides) vis-à-vis de la dicyandiamide.

2° Nous avons établi que le pouvoir absorbant des sols acides ou neutres est assez élevé vis-à-vis du sulfate de guanylurée (1 gr. 300 pour 100 grammes de terre). Celui des terres calcaires est plus faible (0 gr. 700 pour 100 grammes de terre).

3° Nous avons montré également que le complexe absorbant formé entre un sel de guanylurée et une terre acide est plus stable que celui que forme une terre neutre avec ce même sel.

4° Nous avons précisé le mécanisme de la transformation du sulfate de guanylurée dans le sol (formation de sulfate de chaux et de guanylurée libre).

5° Nous avons montré que le pouvoir absorbant d'un sol est plus élevé vis-à-vis de la guanylurée libre, que vis-à-vis d'un de ses sels (à poids égal de base). Un sol acide fixe d'ailleurs plus de guanylurée libre qu'un sol neutre.

6° Nous avons établi que la guanylurée et la dicyandiamide ne nitrifient pas dans le sol.

7° En outre, nous avons montré que la présence de ces substances gêne la nitrification spontanée du sol et peut même provoquer une certaine dénitrification.

8° Nous avons été amené, pour effectuer ces essais à imaginer et à mettre au point une méthode de dosage des nitrates en présence de dicyandiamide (il n'existait, en effet, aucune méthode permettant de résoudre cette question).

9° Nous avons effectué (en collaboration avec M. Brioux) plusieurs séries d'essais culturaux dans le but d'apprécier les valeurs fertilisantes comparées de la cyanamide et de ses dérivés : l'urée, les sels d'urée, la cyanamide *libre*, ont une valeur fertilisante presque égale à celle des meilleurs engrais azotés (nitrate de soude, sulfate d'ammoniaque). Le phosphazote, l'uréine (de bonne fabrication), ainsi que la cyanamide calcique non altérée se placent aussitôt après. Enfin et beaucoup plus bas : les sels de guanylurée, la cyanamide altérée (la cyanamide en bâtonnets est généralement dans ce cas) dont la valeur fertilisante est très faible, quelquefois nulle.

Quant à la dicyandiamide elle se montre souvent toxique.

III. — INFLUENCE DE LA CYANAMIDE CALCIQUE SUR LA RÉACTION DU SOL.

1° Nous avons montré que la cyanamide calcique tend à alcaliniser la réaction de toutes les terres (élève numériquement leur pH).

Cette tendance à l'alcalinisation est due à la formation de $\text{CO}^3 \text{Ca}$ aux dépens de la cyanamide dans le sol.

2° Nous avons établi que (pour des doses culturales de cyanamide) la valeur moyenne de cette alcalinisation est de une unité de pH et que le maximum est atteint en cinq à dix jours.

3° Nous avons montré que cette période d'alcalinisation était suivie d'une période de lente réacidification.

Cette réacidification est due d'abord à la nitrification de l'ammoniaque issue de la transformation de la cyanamide dans le sol. Elle est ensuite l'effet des causes naturelles ordinaires de réacidification spontanée des sols.

4° Nous avons observé que cette réacidification atteint en moyenne 0,3 unité de pH et dure environ un mois.

5° Nous avons établi que la conséquence finale de ces deux actions contraires se traduit par une alcalinisation de la terre soumise à l'action de la cyanamide.

6° Nous avons observé que les terres riches en colloïdes résistent à ces variations de réaction beaucoup plus que les terres pauvres en colloïdes.

7° Nous avons remarqué que cette résistance est surtout fonction de la richesse en *humus* (plus que de la richesse en

argile); cette observation est conforme aux théories actuelles sur le pouvoir tampon des sols.

8° Nous avons noté enfin que l'amplitude et la rapidité de ces variations de réaction sous l'influence de la cyanamide calcique, sont indépendantes du pH initial des terres.

Vu et approuvé :

Caen, le 14 Mai 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. BLANC.

Vu et permis d'imprimer :

Caen, le 14 Mai 1928.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

LOUIS MAIGRON.

Bibliographie

1. MÜNTZ et NOTTIN. — Sur la nitrification de la cyanamide. (*Annales de l'Institut Agronomique*, 2^e série, Tome VI, fasc. 1).
2. CH. BRIOUX. — Contribution à l'étude de la cyanamide de calcium. (*Annales de la Science Agronomique*, 1910, Tome I, page 241).
3. A. AUGUET et A. BRUNO. — *C. R. Académie des Sciences*, 1925, Tome CLXXX, page 1.436.
4. J. BORDAS. — *Annales de la Science Agronomique*, 1924, page 14.
5. CARO. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, Tome 23, 1910.
6. FOSSE, HAGÈNE, DUBOIS. — *C. R. Académie des Sciences*, 21 juillet et 18 août 1924.
7. FOSSE. — *C. R. Académie des Sciences*, 14 avril, 2 juin 1914.
8. COCHET. — *Annales des falsifications et des fraudes*, 1925, page 396.
9. AUGUET. — *Annales de la Science Agronomique*, 1925, page 501.
10. GRAMONT. — *Bulletin de la Société chimique*, janvier 1923.
11. RONCHÈSE. — *Journal de Pharmacie et Chimie*, 1907.

12. AUGER. — *C. R. Académie des Sciences*, 24 mars 1924.
 13. MALFATTI. — *Zeitschrift für Physiolog. Chemie*, Tome 61, 1909.
 14. PHILIBERT. — *Journal de Pharmacie et Chimie*, Tome 24 (1921).
 15. FROIDEVAUX et VAN DEN BERGHE. — *Chimie et Industrie*, 1920, page 612.
 16. COCHET. — *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 1925, page 473.
 17. WAGNER. — *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1923.
 18. HARGER. — *Industr. and Engineer. Chemistry*, 1920 (12 — 1107).
 19. JOHNSTON. — *Industr. and Engineer. Chemistry*, 1921 (3 — 533).
 20. CH. BRIOUX. — *C. R. Académie des Sciences*, 3 novembre 1924.
 21. CH. BRIOUX et J. PIEN. — *C. R. Académie des Sciences*, 8 février 1926.
 22. CH. BRIOUX et J. PIEN. — *C. R. Académie d'Agriculture*, 17 février 1926.
 23. CH. BRIOUX et J. PIEN. — *C. R. Académie des Sciences*, 20 décembre 1926.
 24. CH. BRIOUX et J. PIEN. — *C. R. Académie des Sciences*, 20 juillet 1925.
 25. JEAN PIEN. — *C. R. Académie des Sciences*, 18 juillet 1927.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Généralités :</i>	
I. — La cyanamide en général	13
II. — La cyanamide comme engrais	16
III. — Les engrais uréiques dérivés de la cyanamide.	
Mélanges à base de cyanamide	23
IV. — Résumé	25
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Analyse des engrais uréiques :</i>	
I. — Dosage de l'azote total	28
II. — Dosage de l'azote de la cyanamide	34
III. — Dosage de l'azote de l'urée	37
IV. — Dosage de l'azote de la guanylurée	41
V. — Dosage de l'azote ammoniacal	47
VI. — Dosage de l'azote de la dicyandiamide	53
VI bis. — Dosage indirect de l'azote de la dicyan-	
diamide	63
TROISIÈME PARTIE. — <i>Etudes agronomiques sur les dé-</i>	
<i>rivés de la cyanamide :</i>	
I. — Etude du pouvoir absorbant du sol vis-à-vis de :	
1° L'urée	69
2° La dicyandiamide	72
3° La guanylurée	73
II. — Etude de la nitrification des engrais uréiques	
dans le sol	84

III. — Essais sur la valeur fertilisante de la cyanamide,
de ses dérivés et des engrais uréiques en gé-
néral :

1° Généralités	93
2° Essais à haute dose d'azote	95
3° Essais à doses culturales	98
4° Conclusion des essais cultureux	102

QUATRIÈME PARTIE. — *Action de la cyanamide sur la
réaction du sol :*

I. — But et principe de cette étude	105
II. — Organisation des essais	108
III. — Résultats obtenus	110
IV. — Interprétation des résultats	112
V. — Conclusions	121
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	123
BIBLIOGRAPHIE	129

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Etude de la détermination électrométrique de la concentration en ions hydrogène

Vu et approuvé :

Caen, le 14 Mai 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. BLANC.

Vu et permis d'imprimer :

Caen, le 14 Mai 1928.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

LOUIS MAIGRON.



Imprimerie « LES PRESSES MODERNES », 45, rue de Maubeuge, Paris
Ateliers à Troyes (Aube)



